

BERNHARD FISCHERs
LEHRBUCH DER CHEMIE
FÜR PHARMAZEUTEN.

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER
VORBEREITUNG ZUR PHARMAZEUTISCHEN VORPRÜFUNG.

SECHSTE AUFLAGE.

NEU BEARBEITET VON

DR. GEORG FRERICHS,

A. O. PROFESSOR DER PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BONN.

MIT 125 TEXTABBILDUNGEN.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1909.

Das Übersetzungsrecht für alle Sprachen und Länder
vorbehalten.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort zur sechsten Auflage.

Den ehrenvollen Auftrag, die sechste Auflage von Bernhard Fischers Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten herauszugeben, habe ich umso lieber übernommen, weil auch mir, wie so vielen Fachgenossen, das Werk des leider so früh verschiedenen Autors die erste Quelle der chemischen Wissenschaft war.

In der neuen Bearbeitung ist die Einteilung und die Art der Behandlung des Stoffes im großen ganzen die gleiche geblieben. Für einige Abschnitte wurde eine andere Einreihung für zweckmäßig gehalten. So findet sich jetzt, um nur einige Beispiele herauszugreifen, der Chlorkalk nicht mehr in dem Kapitel „Unterchlorige Säure“, sondern unter „Calcium“, „Kaliumjodid“ nicht mehr unter „Jodwasserstoff“, sondern unter „Kalium“ abgehandelt. Cyanwasserstoff und die Cyanverbindungen des Eisens sind aus dem anorganischen Teil in die organischen Verbindungen herübergenommen worden.

Eine der wesentlichsten Änderungen im allgemeinen und anorganischen Teil besteht darin, daß ich in Einklang mit der heute wohl allgemein gültigen Anschauung die von B. Fischer noch vertretene Lehre von der gleichbleibenden Wertigkeit der Elemente fallen gelassen habe.

Der Umfang des anorganischen Teiles blieb fast der gleiche. Durch manche Einschränkung und bessere Ausnutzung des Raumes konnten aber trotzdem einzelne Kapitel etwas ausführlicher behandelt werden. So sind z. B. die Begriffe Atom und Molekel etwas ausführlicher erklärt und einige bisher fehlende Elemente wie Selen, Tellur, Caesium, Rubidium und Radium neu aufgenommen worden.

Den Anhang des anorganischen Teiles, „Zustand der Salze in wässriger Lösung, Ionentheorie“, hat mein hiesiger Kollege, Herr Professor Dr. E. Rimbach durchgesehen, ebenso wie er auch das Kapitel „Polarisation“ im physikalischen Teil einer Durcharbeitung unterzogen hat. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm auch an dieser Stelle dafür meinen besten Dank zu sagen.

Die meisten Änderungen hat der Abschnitt „Organische Chemie“ sowohl in der Einteilung, wie auch in der Bearbeitung der einzelnen Kapitel erlitten. Auch erschien bei diesem Abschnitt, entsprechend der Bedeutung der organischen Chemie für die Heilmittelkunde, eine nicht unerhebliche Vermehrung

des Stoffes angebracht. Außer der Neuaufnahme einer Reihe von Arzneistoffen und sonst wichtiger organischer Verbindungen — ich erwähne nur das Bromural, das Veronal, das Adrenalin — habe ich eine etwas eingehendere Behandlung des allgemeinen Teiles dieses Abschnittes, der Ableitung und der Einteilung der organischen Verbindungen für zweckmäßig gehalten. Auch ist an passender Stelle das Kapitel „Optische Aktivität“ eingeschaltet worden. Ferner wurde die Bestimmung des Schmelzpunktes und des Siedepunktes besprochen und durch Zeichnungen erläutert.

Die von B. Fischer als „Künstliche Basen“ bezeichneten Verbindungen, wie z. B. das Antipyrin, ferner die meisten Alkaloide, der Indigo und eine Reihe anderer Verbindungen sind in einem der modernen Anschauung mehr entsprechenden Abschnitt „Heterocyklische Verbindungen“ zusammengefaßt worden. Dabei wurden auch die Konstitutionsformeln einiger genau erforschter Alkaloide und des Indigos berücksichtigt.

Kurz erwähnt sind ferner auch die synthetische Darstellung des Kamphers und die Methoden zur Darstellung der sogenannten künstlichen Seide.

Im Abschnitt „Maßanalyse“ ist die Erklärung der Begriffe Normallösung und Normalgewicht etwas ausführlicher geworden. Neu aufgenommen wurde die Bestimmung der Säurezahl, Esterzahl und Verseifungszahl, und ein Kapitel über oxydimetrische Bestimmungen. Auch hat das Kapitel „Bestimmung von Alkaloiden in Drogen und galenischen Präparaten“ in etwas ausführlicherer Form in diesem Abschnitt seinen Platz gefunden.

Im Anhang, der die physikalischen Aufgaben der pharmazeutischen Vorprüfung umfaßt, sind in den einzelnen Abschnitten manche kleine Ungenauigkeiten beseitigt worden. Neu bearbeitet ist, wie schon erwähnt, besonders das Kapitel „Polarisation“ und außerdem das Kapitel „Dampfmaschine“, das auch mit einer neuen, modernen Zeichnung ausgestattet wurde.

Die für die Bezeichnung chemischer Körper angewandte Rechtschreibung ist mit der jetzt durchgängig gebräuchlichen möglichst in Übereinstimmung gebracht worden. Manche Inkonssequenzen haben sich aber nicht vermeiden lassen, da, wie jeder weiß, eine strenge Durchführung einer einheitlichen Schreibweise bei chemischen Bezeichnungen außerordentliche Schwierigkeiten bietet.

Bei der Korrektur hat mich Herr Privatdozent Dr. Emil Mannheim in dankenswerter Weise unterstützt.

Es würde mich freuen, wenn das Werk Bernhard Fischers auch in seiner neuen Gestalt seinen alten Platz in der Reihe der Lehrbücher der Chemie für Pharmazeuten behauptete.

Bonn, März 1909.

G. Frerichs.

I n h a l t.

| | |
|---|-------|
| | Seite |
| Vorwort | V |
| Inhalt | VII |
| Einleitung | 1 |
| 1. Physikalische oder Eigenschaftsänderungen | 1 |
| 2. Chemische oder stoffliche Änderungen | 2 |
| Das Gesetz der Erhaltung des Stoffes | 5 |
| Allgemeiner Teil | 7 |
| Chemische Bezeichnungen (Nomenklatur) | 9 |
| Verbindungsgewicht der Elemente (Äquivalentgewicht) | 10 |
| Atomgewicht | 12 |
| Atomgewichtstabelle | 16 |
| Wertigkeit der Elemente | 16 |
| Spezieller Teil | 20 |
| Einteilung der Elemente | 20 |
| Metalloide | 20 |
| Metalle | 21 |
| Säuren | 21 |
| Salze | 23 |
| Basen | 25 |
| Oxydation und Reduktion | 27 |

Anorganische Chemie.

| | |
|--|----|
| I. Metalloide oder Nichtmetalle | 31 |
| Wasserstoff | 31 |
| Die Halogene | 35 |
| Fluor | 35 |
| Chlor | 35 |
| Brom | 39 |
| Jod | 41 |
| Sauerstoff | 44 |
| Ozon | 47 |
| Wasserstoff und Sauerstoff | 49 |
| Wasser | 49 |
| Wasserstoffsuperoxyd | 53 |
| Die Halogensäuren | 53 |
| Fluorwasserstoff | 54 |
| Die Säuren des Chlors | 55 |
| Die Säuren des Broms | 61 |
| Die Säuren des Jods | 63 |
| Schwefel | 65 |
| Schwefel und Wasserstoff | 69 |
| Sauerstoffverbindungen des Schwefels | 71 |

| | Seite |
|--|-------|
| Die Säuren des Schwefels | 73 |
| Schwefelsäureprozeß | 76 |
| Selen | 82 |
| Tellur | 83 |
| Die Stickstoffgruppe | 83 |
| Stickstoff | 83 |
| Die atmosphärische Luft | 85 |
| Stickstoff und Wasserstoff | 88 |
| Stickstoff und Halogene | 92 |
| Oxyde und Sauerstoffsäuren des Stickstoffs | 92 |
| Phosphor | 98 |
| Phosphor und Wasserstoff | 101 |
| Phosphor und Halogene | 101 |
| Oxyde und Säuren des Phosphors | 102 |
| Arsen | 107 |
| Arsen und Wasserstoff | 107 |
| Arsen und Halogene | 111 |
| Oxyde und Säuren des Arsens | 111 |
| Arsen und Schwefel | 115 |
| Die Sulfosäuren des Arsens | 116 |
| Antimon | 116 |
| Antimon und Wasserstoff | 118 |
| Antimon und Halogene | 119 |
| Antimon und Sauerstoff | 119 |
| Antimon und Schwefel | 121 |
| Bor | 124 |
| Die Kohlenstoffgruppe | 126 |
| Kohlenstoff | 127 |
| Silicium | 134 |
| II. Metalle | 135 |
| Die Gruppe der Alkalimetalle | 135 |
| Kalium | 136 |
| Natrium | 150 |
| Lithium | 166 |
| Caesium und Rubidium | 167 |
| Ammoniumverbindungen | 168 |
| Die Metalle der alkalischen Erden | 172 |
| Calcium | 173 |
| Strontium | 181 |
| Baryum | 182 |
| Magnesium | 183 |
| Zink | 190 |
| Cadmium | 195 |
| Blei | 196 |
| Kupfer | 203 |
| Silber | 209 |
| Quecksilber | 215 |
| Wismut | 225 |
| Gold | 229 |
| Aluminium | 232 |
| Alaune | 235 |
| Eisen | 239 |
| Metallurgie des Eisens | 240 |
| Mangan | 256 |
| Mangansäuren | 259 |
| Chrom | 261 |
| Chromsäuren | 263 |
| Kobalt | 266 |
| Nickel | 267 |
| Zinn | 268 |
| Platin | 274 |
| Radium | 276 |
| Anhang: Zustand der Salze in wäßrigen Lösungen. Ionentheorie | 278 |

Organische Chemie (Chemie der Kohlenstoffverbindungen).

| | |
|--|-----|
| Einleitung | 282 |
| Atomverkettung | 285 |
| Einteilung organischer Verbindungen | 287 |
| Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen | 289 |
| Siedepunkt | 290 |
| Schmelzpunkt | 291 |
| Löslichkeit | 292 |
| Derivate des Methans. Verbindungen der Fettreihe | 293 |
| Ableitung und Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe | 293 |
| Gesättigte und ungesättigte Verbindungen | 298 |
| Isomerie, Metamerie, Tautomerie | 299 |
| Polymerie | 299 |
| Homologie. Homologe Reihen | 300 |
| Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine | 300 |
| Ungesättigte Kohlenwasserstoffe | 304 |
| Mit einer doppelten Bindung | 304 |
| Mit dreifacher Bindung | 306 |
| Mit mehreren Doppelbindungen | 308 |
| Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe | 308 |
| Chlorderivate | 309 |
| Bromderivate | 313 |
| Jodderivate | 314 |
| Alkohole | 315 |
| Grenzalkohole | 318 |
| Ungesättigte Alkohole | 325 |
| Mehrwertige Alkohole | 325 |
| Zweiwertige Alkohole | 326 |
| Dreiwertige Alkohole | 327 |
| Vierwertige Alkohole | 329 |
| Fünfwertige Alkohole | 329 |
| Sechswertige Alkohole | 330 |
| Äther | 330 |
| Aldehyde | 334 |
| Ketone | 341 |
| Thioalkohole und Thioäther | 342 |
| Sulfone | 343 |
| Organische Säuren | 344 |
| Einbasische Säuren | 345 |
| Fettsäuren | 345 |
| Ungesättigte Säuren | 357 |
| Halogenfettsäuren | 358 |
| Einbasische Oxysäuren | 359 |
| Optische Aktivität | 364 |
| Zweibasische Säuren | 366 |
| Zweibasische Oxysäuren | 368 |
| Dreibasische Säuren | 374 |
| Dreibasische Oxysäuren | 374 |
| Ester | 376 |
| Ester anorganischer Säuren | 377 |
| Ester organischer Säuren | 381 |
| Wacharten | 383 |
| Glycerinester organischer Säuren (Glyceride) | 383 |
| Fette und Öle | 384 |
| Verseifung der Fette und Öle | 390 |
| Seifen | 390 |
| Pflaster | 393 |
| Säureanhydride | 394 |
| Säurechloride | 395 |
| Säureamide | 396 |
| Amine oder Aminbasen und Ammoniumbasen | 397 |
| Primäre Amine | 398 |

| | Seite |
|---|---------|
| Sekundäre Amine | 399 |
| Tertiäre Amine | 399 |
| Ammoniumbasen | 399 |
| Amidosäuren | 400 |
| Cyanverbindungen | 401 |
| Cyanwasserstoff | 401 |
| Cyanverbindungen des Eisens | 403 |
| Alkylecyanide (Säurenitrile) | 406 |
| Säurecyanide | 407 |
| Isonitrile | 407 |
| Cyansäure | 407 |
| Rhodanverbindungen | 408 |
| Derivate der Kohlensäure | 410 |
| Derivate der Harnsäure (Xanthinbasen) | 415 |
| Kohlenhydrate | 416 |
| Hexosen | 418 |
| Traubenzuckergruppe | 418 |
| Rohrzuckergruppe | 421 |
| Trisaccharide | 424 |
| Polysaccharide (Stärke, Gummi, Cellulose) | 424 |
| Gärung | 430 |
| Die trockne Destillation des Holzes und der Steinkohlen | 431 |
| Carboeyklische Verbindungen | 432 |
| Cycloparaffine | 433 |
| Derivate des Benzols | 433 |
| Kohlenwasserstoffe | 435 |
| Halogenderivate | 437 |
| Nitroderivate | 438 |
| Amidoderivate | 439 |
| Diazoverbindungen | 444 |
| Hydrazoverbindungen | 445 |
| Hydrazine | 445 |
| Sulfonsäuren, Sulfone, Sulfinssäuren | 445 |
| Phenole | 446 |
| Einwertige Phenole | 447 |
| Phenoläther einwertiger Phenole | 451 |
| Zweiwertige Phenole | 453 |
| Phenoläther zweiwertiger Phenole | 455 |
| Dreiwertige Phenole | 457 |
| Alkohole | 458 |
| Aldehyde | 459 |
| Säuren | 461 |
| Einbasische Säuren | 462 |
| Oxysäuren (Phenolsäuren) | 465 |
| Gerbsäuren | 469 |
| Säuren mit der Carboxylgruppe in der Seitenkette | 471 |
| Zweibasische Säuren | 472 |
| Naphtalingruppe | 473 |
| Anthracengruppe | 475 |
| Phenanthrengruppe | 478 |
| Hydroaromatische Verbindungen | 478 |
| Terpene und Kampher | 479 |
| Heterocyklische Verbindungen | 482 |
| Fünfgliedrige Ringe | 482 |
| Sechsgliedrige Ringe | 485 |
| Mehrfache Ringsysteme | 486 |
| Indigogruppe | 486 |
| Chinolingruppe | 488 |

| | Seite |
|--|-------|
| Alkaloide | 488 |
| Alkaloide der Pyridingruppe | 490 |
| Alkaloide der Tropingruppe | 492 |
| Alkaloide der Chinolingruppe | 495 |
| Chinaalkaloide | 495 |
| Strychnosalkaloide | 497 |
| Alkaloide der Isochinolingruppe | 498 |
| Opiumalkaloide | 498 |
| Hydrastisalkaloide | 501 |
| Alkaloide unbekannter Konstitution | 502 |
| Ätherische Öle | 504 |
| Harze | 509 |
| Gummiharze | 510 |
| Kautschuk und Guttapercha | 511 |
| Balsame | 511 |
| Glycoside | 512 |
| Bitterstoffe | 513 |
| Natürliche Farbstoffe | 514 |
| Eiweißstoffe | 515 |
| Leimsubstanzen | 517 |
| Fermente (Enzyme) | 518 |

Qualitative Analyse.

| | |
|---|-----|
| Vorprüfungen | 523 |
| Flammenfärbungen | 523 |
| Phosphorsalzperle und Boraxperle | 524 |
| Erhitzen im Glühröhrchen | 525 |
| Verhalten vor dem Lötrohr auf Kohle | 525 |
| Schmelzen mit Soda und Salpeter | 527 |
| Analyse auf nassem Wege | 528 |
| Trennung von Blei, Silber und Merkurverbindungen | 532 |
| Trennung von Arsen, Antimon und Zinn | 532 |
| Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut, Cadmium | 534 |
| Trennung von Kobalt und Nickel | 536 |
| Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Abwesen- | |
| heit von Phosphorsäure und Oxalsäure | 536 |
| Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Anwesen- | |
| heit von Phosphorsäure und Oxalsäure | 537 |
| Trennung von Baryum, Strontium und Calcium | 538 |
| Nachweis von Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium | 538 |
| Nachweis von Ammoniumverbindungen | 539 |
| Untersuchung auf Säuren | 539 |
| Verhalten der wichtigsten Säuren | 541 |

Maßanalyse.

| | |
|--|-----|
| Apparate zur Maßanalyse | 544 |
| Über den Gebrauch der Meßapparate | 549 |
| Das Ablesen | 550 |
| Volumetrische Lösungen | 552 |
| Sättigungsanalysen | 553 |
| Bestimmung von Säuren | 558 |
| Bestimmung von Basen | 560 |
| Bestimmung von Formaldehyd | 562 |
| Säurezahl, Esterzahl, Verseifungszahl | 564 |
| Bestimmung von Alkaloiden in Drogen und galenischen Präparaten | 566 |
| Jodometrische Analysen | 568 |
| Bestimmung der Jodzahl der Fette und Öle | 575 |
| Fällungsanalysen | 577 |
| Oxydimetrische Bestimmungen | 585 |

Stöchiometrische Berechnungen.

| | |
|---------------------|-----|
| Beispiele | 589 |
|---------------------|-----|

Anhang.

| | |
|---|-----|
| 1. Thermometer | 600 |
| 2. Barometer | 605 |
| 3. Wagen | 608 |
| 4. Spezifisches Gewicht | 612 |
| 5. Freier Fall der Körper | 617 |
| 6. Elektrizität | 620 |
| 7. Magnetismus | 633 |
| 8. Wärme | 637 |
| 9. Kohäsion, Adhäsion, Attraktion | 641 |
| 10. Mikroskop | 643 |
| 11. Dampfmaschine | 647 |
| 12. Luftpumpe | 652 |
| 13. Aggregatzustände | 655 |
| 14. Polarisation | 658 |
| 15. Apparate zur Maßanalyse | 665 |
| 16. Telegraph und Telephon | 665 |
| Register | 673 |

Berichtigungen.

S. 63 letzte Zeile lies: PJ_3 statt P_3J .

S. 178 Z. 10 v. u. lies: hypophosphorosum statt hypophosphoricum.

S. 411 Z. 8 v. u. lies: $NH_2COOCH \begin{smallmatrix} < C_2H_7 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ statt $NH_2COOCH \begin{smallmatrix} < C_2H_7 \\ C_2H \end{smallmatrix}$.

S. 481 ist in den Strukturformeln für Kampher und Borneol die linke untere Ecke, CH , in CH_2 abzuändern.

Einleitung.

Die wägbare und raumerfüllende Grundlage aller Körper heißt der Stoff, die Substanz, oder die Materie. Die Erforschung des Stoffes in Bezug auf innere und äußere Gestaltung, seine Einteilung nach übereinstimmenden oder abweichenden Merkmalen gehört in das Gebiet der beschreibenden Naturwissenschaften: der Mineralogie und Geognosie, der beschreibenden Botanik und Zoologie, der Anatomie u. a.

Beim genaueren Studium der Naturkörper finden wir, daß sie gewissen Veränderungen ausgesetzt sind. Wir sehen, daß Felsblöcke, ja ganze Gebirgsmassen der Verwitterung anheimfallen, wir sehen, daß Pflanzen und Tiere entstehen, wachsen, ableben und schließlich verwesen. Alle diese, fortwährend vor unseren Augen sich abspielenden Vorgänge sind verknüpft mit Veränderungen des Stoffes oder der Materie. Die Erforschung dieser Vorgänge in Bezug auf ihre Ursachen, das Studium der sich dabei etwa ergebenden Gesetzmäßigkeiten, ist die Aufgabe der Physik, Chemie und der Physiologie. Die letztere kommt für uns nicht in Frage.

Die Physik und die Chemie beschäftigen sich mit Veränderungen des Stoffes, indessen nach verschiedenen Richtungen hin. Die Veränderungen des Stoffes können nämlich zweierlei Art sein: entweder *Eigenschaftsänderungen* oder *Stoffänderungen*. Die ersteren behandelt die Physik, die letzteren die Chemie.

1. Physikalische oder Eigenschaftsänderungen.

Viele Veränderungen der Körper sind derart, daß der Stoff des Körpers (die Materie) dabei nicht verändert wird, er bleibt derselbe, nur seine Eigenschaften erfahren eine Änderung: der Körper wird in einen anderen Zustand versetzt. Einige Beispiele werden dies klarer machen: Durch Zuführung von Wärme wird Wasser in Dampf verwandelt, welcher sich durch Abkühlung wieder zu Wasser verdichtet, und bei Temperaturerniedrigung (bei 0°) erstarrt das Wasser zu festem Eis. Das sind jedenfalls sehr in die Augen springende Veränderungen. Indessen hat dabei der

Stoff, aus dem das Wasser besteht, durchaus keine Veränderung erlitten: das flüssige Wasser, der Wasserdampf, das Eis haben stofflich genau die nämliche Zusammensetzung, nur die äußeren Eigenschaften, die Form, der Zustand dieses Körpers, sind andere geworden. — Reiben wir eine Siegellackstange mit einem wollenen Tuche, so sehen wir, daß sie jetzt leichtbewegliche Gegenstände, wie Papierschnitzel, Holundermark, Vogelfedern u. dgl. anzieht, während sie das vorher nicht tat. In dessen sind alle ihre übrigen Eigenschaften die gleichen geblieben; sie hat durch das Reiben nur eine neue Eigenschaft bekommen: sie ist elektrisch geworden.

Durch Bestreichen mit einem Magneten werden Eisen und Stahl magnetisch, d. h. sie erlangen die Eigenschaft, Gegenstände aus Eisen anzuziehen. Dabei hat aber durchaus keine Stoffänderung stattgefunden, das Eisen ist Eisen, der Stahl ist Stahl geblieben, beide haben durch das Bestreichen mit dem Magneten nur eine neue Eigenschaft gewonnen: sie sind magnetisch geworden; alle übrigen Eigenschaften aber sind sich so durchaus gleich geblieben, daß man magnetisches Eisen von unmagnetischem überhaupt nur durch einen hierauf gerichteten Versuch unterscheiden kann.

Das aber haben alle genannten Veränderungen der Körper miteinander gemein, daß sie sämtlich nur vorübergehende sind. Um Wasser in Dampf zu verwandeln, Siegellack elektrisch, Eisen magnetisch zu machen, ist die Einwirkung einer bestimmten Ursache nötig; hört diese auf, so gehen die betreffenden Körper allmählich wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück: der Wasserdampf wird wieder zu Wasser, der Siegellack wird wieder unelektrisch, das magnetische Eisen wird wieder unmagnetisch. Wir können daher verallgemeinernd sagen: Die Physik beschäftigt sich mit den vorübergehenden oder Eigenschaftsänderungen der Körper

2. Chemische oder stoffliche Änderungen.

Während die im Vorhergehenden beschriebenen physikalischen Änderungen der Körper als mehr äußere sich herausstellten, sind die chemischen oder stofflichen Änderungen viel durchgreifendere, das innere Wesen der Körper selbst treffende. Bei ihnen beschränkt sich die Änderung nicht auf eine oder einige Eigenschaften, sondern der Stoff, der ganze Körper wird ein anderer. — Lassen wir Eisen an feuchter Luft liegen, so überzieht es sich mit einer braunen Schicht, — es rostet. Dieser braune Überzug, der Rost, weicht in allen seinen Eigenschaften von dem Eisen durchaus ab; er läßt sich leicht zu einem rotbraunen Pulver zerreiben, er schmilzt nicht beim Erhitzen und wird vom Magneten nicht angezogen. Den äußeren Eigenschaften nach würde sicher niemand ohne weiteres vermuten, daß der Rost irgendwelche Beziehungen zum Eisen hätte. — Mischen

wir Eisenpulver mit Schwefelblumen, so erhalten wir ein graugrünes Pulver, welches dem bloßen Auge einheitlich erscheint; unter dem Mikroskop aber sehen wir deutlich die Eisenteilchen neben den Schwefelteilchen liegen. Durch Anwendung eines Magneten können wir dem Gemenge alles Eisen entziehen und ebenso können wir durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff allen Schwefel herauslösen. Durch das einfache Mischen also haben beide Körper eine durchgreifende Änderung nicht erfahren. Das Eisen ist Eisen, der Schwefel ist Schwefel geblieben. Erhitzen wir dagegen ein solches Gemisch in einem Reagensrohre, so beginnt die Masse nach einiger Zeit plötzlich zu erglühen, und nach dem Erkalten zeigt es sich, daß Eisen und Schwefel sich zu einem neuen Körper, zu Schwefeleisen, vereinigt haben, welches in seinen Eigenschaften von dem Gemisch von Eisenpulver und Schwefelblumen durchaus abweicht. Es kann ihm das Eisen weder durch den Magneten, noch der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden; auch unter dem Mikroskop lassen sich weder Schwefel- noch Eisenteilchen erkennen. Kurz, wir haben es hier mit einem ganz neuen Stoff zu tun. — Entzünden wir Phosphor, so verbrennt er und verwandelt sich in eine weiße, schneeähnliche Masse. Diese zeigt vom angewendeten Phosphor sehr verschiedene Eigenschaften; sie löst sich in Wasser und erteilt diesem einen sauren Geschmack und ist nicht mehr brennbar; alles Eigenschaften, welche eine große Verschiedenheit vom Phosphor dartun. In der That hat sich auch ein ganz neuer Körper, das Phosphorsäureanhydrid, gebildet und zwar durch Vereinigung des Phosphors mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff. —

Haben wir in den angeführten Beispielen gezeigt, daß durch Vereinigung mehrerer Körper neue entstanden sind, so darf nicht unerwähnt gelassen werden, daß stoffliche oder chemische Änderungen auch dadurch hervorgerufen werden können, daß zusammengesetzte Körper in einfachere zerlegt werden. — So zerfällt z. B. durch Erhitzen das rote Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*) in metallisches Quecksilber und Sauerstoff, beides Körper, welche in ihren sämtlichen Eigenschaften von dem Quecksilberoxyd selbst völlig abweichen.

Alle diese eben beschriebenen stofflichen Änderungen der Körper unterscheiden sich von den physikalischen oder Eigenschaftsänderungen dadurch, daß sie nicht wie diese vorübergehende, sondern bleibende sind. Der Rost kann sich von selbst nicht in metallisches Eisen, das Schwefeleisen nicht ohne eine darauf gerichtete Behandlung in Eisen und Schwefel zurückverwandeln. Das einmal gebildete Phosphorsäureanhydrid kann von selbst nicht wieder Phosphor werden, und ebenso verbinden sich unter gewöhnlichen Verhältnissen Quecksilber und Sauerstoff nicht wieder miteinander zu Quecksilberoxyd. — Wir können deshalb auch sagen: Die Chemie beschäftigt sich mit den stofflichen oder bleibenden Änderungen der Naturkörper.

Eine scharfe Grenze zwischen beiden Wissenschaften, zwischen Physik und Chemie, läßt sich allerdings nicht ziehen; es gibt im Gegenteil Gebiete genug, welche von beiden Wissenschaften gemeinsam bebaut werden, so daß zahlreiche Fragen ihre Bearbeitung und Förderung gleichzeitig durch die Chemie sowohl wie durch die Physik erfahren.

Wie in anderen Wissenschaften, so hat auch in der Chemie eine Art Arbeitsteilung allmählich sich herausgebildet, und je nach den Zielen, welche diese Wissenschaft verfolgt, unterscheiden wir sie als *analytische*, *synthetische* und *theoretische*, *technische* oder *angewandte* Chemie.

Die *analytische* Chemie stellt sich die Aufgabe, zusammengesetzte Körper qualitativ und quantitativ in ihre Bestandteile zu zerlegen; die *synthetische* Chemie hat zur Aufgabe, aus vorhandenen Stoffen neue Körper darzustellen, oder bekannte auf möglichst rationelle Weise zu gewinnen. Das Ziel der *theoretischen* Chemie ist: die Ursachen der Stoffveränderungen aufzufinden und festzustellen, also die Gesetze zu erforschen, nach welchen die chemischen Umwandlungen sich abspielen. — Die *technische* oder *angewandte* Chemie macht die von allen anderen Zweigen der Chemie gemachten Forschungen und Erfahrungen der Industrie und Praxis zugänglich und verwertet sie praktisch.

Auch hier sind natürlich schroffe Grenzen nicht gezogen, und jeder, welcher sich mit Chemie beschäftigt, sieht bald ein, daß er, um etwas leisten zu können, auf jedem Gebiete dieser Wissenschaft einer Grundlage bedarf, auf welcher er weiterbauen kann.

Gelangen Eigenschaftsänderungen der Körper (vorübergehende) oder Stoffänderungen derselben (bleibende) zu unserer sinnlichen Wahrnehmung, so nennen wir das eine *Erscheinung*; und zwar heißt die Wahrnehmung einer Eigenschaftsänderung eines Körpers eine *physikalische*, die Wahrnehmung einer stofflichen Änderung eines Körpers eine *chemische* Erscheinung. — Es sind also das Verdampfen und Gefrieren des Wassers, das Elektrischwerden des Siegellacks, das Magnetischwerden des Eisens *physikalische* Erscheinungen, dagegen das Rosten des Eisens, das Verbrennen von Schwefel oder Phosphor *chemische* Erscheinungen.

Eine Erscheinung tritt nur dann ein, wenn *sämtliche* Bedingungen zu ihrem Entstehen vorhanden sind. So wird das Eisen im allgemeinen nur dann magnetisch, wenn es mit einem Magneten zusammengebracht wird; Siegellack, Glas, Schwefel werden nur dann elektrisch, wenn sie mit geeigneten Gegenständen gerieben werden. Wasser verdampft erst dann, wenn ihm Wärme zugeführt wird. Eisen rostet nur in Berührung mit feuchter

Luft, in trockener bleibt es vollkommen metallisch blank. — Phosphor und Schwefel verbrennen erst dann, wenn ihnen bei Gegenwart von Sauerstoff die nötige Wärme zugeführt worden ist, d. h. wenn sie auf ihre Entzündungstemperatur gebracht worden sind. — Fehlt auch nur eine für das Zustandekommen einer Erscheinung wesentliche Bedingung, so tritt die Erscheinung nicht ein. In der Natur kann es nun vorkommen, daß alle für das Entstehen einer Erscheinung notwendigen Bedingungen vorhanden sind; in einem solchen Falle tritt dann auch die betreffende Erscheinung ein. So kann es sich z. B. in vulkanischen Gegenden ereignen, daß Schwefel zu brennen anfängt; indessen ist das Zusammentreffen aller dazu nötigen Voraussetzungen immer nur ein zufälliges, und gerade dieses zufällige Eintreffen der bedingenden Umstände ist in dem Worte Erscheinung ursprünglich enthalten. — Versuchen wir dagegen künstlich eine Erscheinung dadurch herbeizuführen, daß wir alle zu ihrem Eintreten notwendigen Bedingungen schaffen, so stehen wir nicht mehr vor einer bloßen Erscheinung, sondern vor dem Experiment. Letzteres ist also eine Erscheinung, welche durch künstliche Mittel hervorgebracht wurde. Und gerade der Umstand, daß die Chemie über das Experiment gebietet, hat diese Wissenschaft auf diejenige Stufe erhoben, welche sie gegenwärtig einnimmt. Wie wenigen Leuten wäre es vergönnt, die Erscheinung des brennenden Schwefels durch eigene Anschauung kennen zu lernen, falls sie darauf beschränkt wären, zu warten, bis irgendwo in der Natur einmal welcher brennt; durch das Experiment aber kann sich jeder die nämliche Erscheinung so oft vorführen, als ihm Lust und Mittel nur erlauben.

Das Gesetz der Erhaltung des Stoffes.

Wenn wir bei chemischen Vorgängen die Mengenverhältnisse der sich bildenden Körper mit den Gewichten der angewendeten Stoffe vergleichen, so finden wir, daß das Gewicht der gebildeten Körper stets gleich ist der Summe der Gewichte aus den angewendeten Stoffen; es findet, mit anderen Worten, bei chemischen Prozessen niemals ein Stoffverlust statt. So geben z. B. 56 T. Eisen und 32 T. Schwefel genau 88 T. Schwefeleisen; 200 T. Quecksilber und 32 T. Schwefel geben genau 232 T. Schwefelquecksilber oder Zinnober. Diese Beispiele sind sehr einfache.

In vielen Fällen aber scheint es, als ob bei chemischen Vorgängen das Gesetz der Erhaltung des Stoffes nicht eingehalten würde. So scheint es z. B. bei allen Verbrennungsvorgängen zu sein. Große Mengen Holz und anderer Pflanzenteile (um ein bekannteres Beispiel zu wählen) scheinen bei dem Verbrennungsvorgang spurlos zu verschwinden, nur eine winzige, in gar keinem Verhältnis zu dem angewendeten Holz etc. stehende Menge Asche bleibt zurück. Hier scheint also ein Teil des Stoffes verschwunden zu sein; indessen ist dies doch nur scheinbar der Fall.

Gehen wir nämlich der Sache auf den Grund, so nehmen wir wahr, daß bei dem Verbrennungsvorgang der bei weitem größte Teil des festen Holzes sich in gasförmige Körper (Kohlensäure und Wasserdampf) umgewandelt hat, und wenn wir nun versuchen, diese letzteren aufzufangen und zu wägen, so finden wir die überraschende Tatsache, daß das Gewicht der Summe der Verbrennungsprodukte + demjenigen der Asche bei weitem größer ist als das Gewicht des angewendeten Holzes: — Abermals eine Tatsache, die mit dem Gesetze der Erhaltung des Stoffes im Widerspruche steht. Aber auch hier nur scheinbar. Das gefundene Mehr rührt nämlich her von dem Sauerstoff, welcher sich, wie bei allen Verbrennungen, mit den Bestandteilen des Holzes vereinigt und den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser verbrannt hat. In den Verbrennungsprodukten lassen sich durch die Analyse die vorher vorhanden gewesenen Mengen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und der anderen Elemente genau wiederfinden, so daß trotz des anscheinend vorhandenen Widerspruches das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes auch in diesem Falle eine Bestätigung findet.

Das Gesetz der Erhaltung des Stoffes ist ein Grundgesetz, auf welchem alle Anschauungen der neueren Chemie aufgebaut sind. Es wurde gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts von *Lavoisier*, welcher zuerst den Verbrennungserscheinungen die richtige Deutung gegeben hatte, aufgestellt, nachdem in Deutschland *Benj. Richter* ihm den Weg dazu geebnet hatte. Auf die Entwicklung der damaligen chemischen Wissenschaft war die Erkenntnis der Richtigkeit dieses Gesetzes von der weittragendsten Bedeutung. Durch dasselbe wurde die Chemie, allerdings nicht ohne Kämpfe, aus den mystischen, dunklen Anschauungen aufgerüttelt und in neue, frische Bahnen gelenkt.

Das Gesetz der Erhaltung des Stoffes hat auch heute noch, trotz mancher Beobachtungen, die ihm scheinbar widersprechen, seine volle Gültigkeit. Dies zu betonen ist deshalb von Wichtigkeit, weil dieses Gesetz als die Grundlage der heutigen Chemie zu betrachten ist.

I. Allgemeiner Teil.

Die in der Natur sich vorfindenden Stoffe sind meist keine einfachen Körper, sondern sie sind aus mehreren verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt. Die Bemühungen, welche darauf abzielen, die Naturkörper in ihre Bestandteile zu zerlegen, haben bis jetzt etwa 80 verschiedene Stoffe ergeben, die nicht weiter zerlegt werden konnten und die wir deshalb als *Grundstoffe* ansehen und mit dem Ausdruck *Elemente* bezeichnen. Aus diesen Grundstoffen sind die Naturkörper in der mannigfaltigsten Weise zusammengesetzt. Die Zahl der Grundstoffe, welche sich in einem Naturkörper, einer natürlichen Verbindung, vereinigt vorfinden können, ist eine sehr wechselnde, aber meist nicht sehr große. Viele natürliche Verbindungen sind aus 2, viele andere aus 3, 4 und 5 Grundstoffen zusammengesetzt, während Verbindungen, die aus 6 oder gar noch mehr Grundstoffen bestehen, in der Natur selten sind. Aus 6 Grundstoffen besteht z. B. das *myronsaure Kalium*, ein Bestandteil des Senfsamens, welches Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Kalium enthält. Auch manche Mineralien enthalten 6 Grundstoffe, einige wenige auch mehr als 6.

Manche Grundstoffe finden sich in der Natur auch in freiem Zustande vor, z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Kohlenstoff und manche Metalle wie Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber u. a.

„Ein Grundstoff oder Element ist ein Stoff, der beim jeweiligen Stande der chemischen Wissenschaft in einfachere Stoffe nicht zerlegt werden kann.“ Mit dieser Erklärung des Wortes Element ist der Begriff desselben für alle Zeiten festgelegt. Sollten auch, was nicht unmöglich ist, im Laufe der Zeit einige der gegenwärtig noch für Elemente geltenden Stoffe als zusammengesetzte erkannt werden, so würden sie eben nach dieser Erklärung aus der Reihe der Elemente gestrichen, und ihre einfacheren Bestandteile würden an ihre Stelle aufgenommen werden.

Die Elemente bestehen aus Atomen.

Verschiedenartige Gründe haben mit Notwendigkeit zu der Annahme geführt, daß die Teilbarkeit des Stoffes eine Grenze haben müsse, daß man bei fortgesetzter Teilung eines Stoffes schließlich einmal zu Teilchen gelangen muß, welche sich als nicht mehr teilbar erweisen. Diese Teilchen heißen *Atome* (von α priv. und τέμνω [temno] schneide). Wir stellen sie uns

vor als außerordentlich klein, als ausgestattet mit chemiseher Energie oder Verbindungsfähigkeit, und nehmen vorläufig an, daß es nach der Anzahl der bekannten Elemente 80 verschiedene Arten von Atomen gibt. Die Elemente setzen sich nur aus gleichartigen Atomen zusammen, und auf der den Atomen innewohnenden Individualität beruhen die besonderen Eigenschaften bzw. Verschiedenheiten der Elemente.

Durch Vereinigung gleichartiger Atome miteinander entstehen also die Elemente; so bilden z. B. Wasserstoffatome das Element Wasserstoff, Chloratome das Element Chlor, Schwefelatome das Element Schwefel, u. s. w. Durch Vereinigung verschiedenartiger Atome entstehen die chemischen Verbindungen. So geben Wasserstoffatome und Chloratome die chemische Verbindung Chlorwasserstoff, Wasserstoffatome und Schwefelatome die Verbindung Schwefelwasserstoff, Chloratome und Silberatome die Verbindung Chlorsilber u. s. w. Umgekehrt können wir nun sagen:

Ein Element ist ein Körper, der nur aus gleichartigen Atomen besteht, eine chemische Verbindung ist ein Körper, der aus ungleichartigen Atomen besteht. Die Atome, so nehmen wir an, sind im freien Zustande nicht existenzfähig; sie haben das Bestreben, sich zu größeren Atomgruppen, zu Molekülen oder Molekeln*) (von *molecula*, dem Diminutiv von *moles* = Masse) zu vereinigen, welche letzteren dann im freien Zustande existenzfähig sind. Vereinigen sich nun gleichartige Atome zu solchen Atomgruppen, so erhalten wir die Molekeln der Elemente; tritt dagegen eine Vereinigung ungleichartiger Atome ein, so erhalten wir die Molekeln der chemischen Verbindungen.

Unter einer Molekel verstehen wir „die geringste Menge eines Elementes oder einer chemischen Verbindung, welche im freien Zustande bestehend gedacht werden kann“. Es läßt sich z. B. annehmen, daß die geringste Menge Chlor aus 2 Atomen Chlor besteht. Ebenso können wir annehmen, daß die geringste Menge Wasserstoff aus 2 Atomen Wasserstoff besteht. Ein Wasserstoffatom für sich kann im freien Zustande nicht vorkommen. Noch schärfer prägt sich dies bei den Molekeln der chemischen Verbindungen aus. Die Molekel einer chemischen Verbindung muß selbstverständlich mindestens 2 Atome und zwar verschiedene enthalten, sonst wäre es eben keine „Verbindung“. So nehmen wir an, daß die Molekel des Chlorwasserstoffs aus je einem Atom Wasserstoff und Chlor besteht. Wollte man diesem Atomkomplex eines der Atome entziehen, so würde dadurch die Verbindung Chlorwasserstoff aufhören, zu bestehen.

Die Molekel des Wassers denken wir uns zusammengesetzt aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff; wollten wir dieser Molekel eines der Atome entziehen, so würde die Verbindung eben aufhören, Wasser zu sein.

*) Der Ausdruck: die Molekel ist sprachlich richtiger als: das Molekül.

Es wirft sich nun die Frage auf: was sind im Gegensatze zu den Molekeln die Atome?

Wir hatten vorhin gesehen, daß die Atome im freien Zustande als nicht existenzfähig gedacht werden müssen, daß dieselben vielmehr das Bestreben haben, sich untereinander zu größeren Atomkomplexen zu vereinigen und auf diese Weise die im freien Zustande existenzfähigen Molekeln geben. „Ein Atom ist die kleinste Menge eines Elementes, welche im stande ist, eine chemische Verbindung einzugehen.“

Die Molekeln der Elemente bestehen aus gleichartigen, die der chemischen Verbindungen aus ungleichartigen Atomen.

Chemische Bezeichnungen (Nomenklatur).

Als zu Anfang des 19. Jahrhunderts durch die bahnbrechenden Arbeiten von Lavoisier, Scheele, Priestley, Berzelius und anderen die chemische Forschung lebhaftere Anregung erfahren hatte, als im Verlaufe kurzer Zeit die Zahl der neu erforschten und neu dargestellten Körper beständig anwuchs, als man begann, die chemischen Vorgänge schrittweis zu verfolgen und von einheitlichen Gesichtspunkten aus zu betrachten, da stellte sich das Bedürfnis heraus, die Vorgänge, welche man bei den Arbeiten im Laboratorium beobachtet hatte, auch durch Schriftzeichen darzustellen. — Dieses Bedürfnis stand im engsten Zusammenhange mit den am Ende des 18. Jahrhunderts erhaltenen Aufklärungen über die Natur des Stoffes: daß derselbe aus einfachen Grundstoffen oder Elementen besteht, welche ihrerseits aus Atomen sich zusammensetzen, daß endlich die chemischen Verbindungen durch Zusammentreten von ungleichartigen Atomen entstehen.

Schon einige Jahrhunderte früher hatten sich die Alchimisten bei ihren Arbeiten gewisser kabbalistischer Zeichen bedient, auf deren Grundlage nun eine Art chemischer Zeichenschrift entstand. Jedes Elementaratom erhielt ein eigenes Zeichen, und durch Zusammenstellung der Zeichen der betreffenden Elementaratome drückte man schließlich auch die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen aus. Indessen war diese Zeichensprache immer noch eine sehr unvollkommene und schwerfällige, wie nachstehende Zusammenstellung der graphischen Symbole einiger Elemente und chemischer Verbindungen zeigen wird.

| Atomzeichen | | Atomzeichen*) | |
|-------------|---|---------------|-------|
| Sauerstoff | ○ | Wasser | ○ ⊙ |
| Wasserstoff | ⊙ | Ammoniak | ⊖ ⊙ |
| Stickstoff | ⊕ | Kohlensäure | ● ○ ● |
| Kohlenstoff | ● | Salpetersäure | ○ ⊕ ○ |
| | | | ○ |

*) Damals wurde ein Unterschied zwischen Atom und Molekel noch nicht gemacht, ebenso hatte man auch von der Zusammensetzung vieler Verbindungen nicht ganz zutreffende Ansichten.

Obgleich diese Symbole der Atome uns gegenwärtig etwa wie eine alte Keilschrift vorkommen, so stellten sie doch einen wesentlichen Fortschritt dar; immerhin aber muß ihre Benützung eine sehr schwerfällige gewesen sein, namentlich als die Zahl der bekannten Elemente gegen Anfang des 19. Jahrhunderts sehr rasch wuchs (*Lavoisier*, 1743 bis 1794, kannte nur 17 Elemente).

Da machte um das Jahr 1818 der schwedische Chemiker *Berzelius* den Vorschlag, als Zeichen für die Elemente die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Benennungen zu wählen; in denjenigen Fällen, in welchen zwei Elemente den gleichen Anfangsbuchstaben haben, sollte zu ihrer Unterscheidung außerdem noch der zweite, dritte oder vierte Buchstabe hinzugefügt werden. Es sollte also symbolisch geschrieben werden

| | | | |
|-----------------|-----|-------------|------|
| für Hydrogenium | = H | für Baryum | = Ba |
| „ Oxygenium | = O | „ Magnesium | = Mg |
| „ Nitrogenium | = N | „ Mangan | = Mn |
| „ Carboneum | = C | „ Stannum | = Sn |
| „ Sulfur | = S | „ Stibium | = Sb |

Diese Schreibweise fand bald allgemein Anklang und ist auch die noch heute gebräuchliche.

Diese Zeichen sollen nun aber nicht nur eine bequeme Abkürzung der Benennungen sein, sondern wir verbinden mit dem Zeichen einmal den Begriff „*Atom*“, dann aber vor allem den Begriff eines bestimmten *Gewichtes* oder vielmehr eines bestimmten *Gewichtsverhältnisses* der Atome der einzelnen Elemente zueinander.

Verbindungsgewicht der Elemente (Äquivalentgewicht).

Es war seit *Benj. Richter* und *Lavoisier* mit Sicherheit erwiesen worden, daß die chemischen Verbindungen stets nach ganz bestimmten *Gewichtsverhältnissen* entstehen, daß ferner bei Zerlegung von Verbindungen die erhaltenen einfacheren Körper in ebenfalls ganz bestimmten *Gewichtsverhältnissen* auftreten.

So vereinigen sich z. B. 200 Gewichtsteile Quecksilber mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff zu 216 Gewichtsteilen Quecksilberoxyd, und diese 216 Gewichtsteile Quecksilberoxyd zerfallen beim Erhitzen wiederum in 200 Gewichtsteile Quecksilber und 16 Gewichtsteile Sauerstoff. Ferner verbindet sich 1 Gewichtsteil Wasserstoff mit 35,5 Gewichtsteilen Chlor zu 36,5 Gewichtsteilen Chlorwasserstoff. Da entsprechende Verhältnisse bei allen Elementen ermittelt wurden, so einigte man sich dahin, daß die Zeichen gleichzeitig die *Gewichtsverhältnisse* ausdrücken sollten, in denen die Elemente sich untereinander verbinden.

Wenn man aber eine Anzahl verschiedener Größen miteinander vergleichen (d. h. messen) will, so bedarf man hierzu zunächst eines bestimmten Maßstabes, d. h. einer *Maßeinheit*.

Als Maßeinheit wurde eine lange Reihe von Jahren ausschließlich der

Wasserstoff ($H \approx 1$) benützt und die Zeichen der Elemente sollen ermöglichen, die Gewichtsmengen auszudrücken, die sich mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff verbinden.

Wie wir gesehen haben, verbinden sich die Elemente untereinander nach gewissen, ein für alle Male feststehenden Gewichtsverhältnissen. Dies war das Resultat der auf *Lavoisiers* und anderer Arbeiten gegründeten Forschungen. Was lag näher, als zugleich diese Gewichtsmengen mit den Atomen zusammenzubringen und anzunehmen, jede so gefundene Verbindungszahl entspreche einem Elementaratom? Indessen erwies sich diese Annahme doch bald als unhaltbar, da es sich zeigte, daß ein und dasselbe Element sich mit verschiedenen Mengen eines anderen vereinigen kann, wobei die Mengen allerdings untereinander in einfachen Verhältnissen stehen. So verbinden sich 32 Gewichtsteile Schwefel mit 32, aber auch mit 48 Gewichtsteilen Sauerstoff. 28 Gewichtsteile Stickstoff vereinigen sich mit 16, oder 32, oder 48, oder 64, oder 80 Gewichtsteilen Sauerstoff.

Eine einfache Betrachtung zeigt, daß alle diese Zahlen untereinander in einfachen Verhältnissen stehen. 32 Gewichtsteile Schwefel z. B. verbinden sich mit 2×16 oder 3×16 Gewichtsteilen Sauerstoff, 28 Gewichtsteile Stickstoff vereinigen sich mit 1×16 , oder 2×16 , oder 3×16 , oder 4×16 , oder 5×16 Gewichtsteilen Sauerstoff. Man fand sich daher genötigt, das oben angeführte Gesetz etwas abzuändern, es erhielt seinen weiteren Ausbau in dem schon 1807 von *Dalton* aufgestellten „Gesetze der multiplen Proportionen“. Dasselbe lautet: „Die Elemente verbinden sich untereinander nach bestimmten, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen oder nach ganzen Mehrfachen derselben.“

1 Gewichtsteil Wasserstoff verbindet sich mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff zu Wasser. 1 Gewichtsteil Wasserstoff verbindet sich aber auch mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd.

Wir hätten also die Wahl, ob wir mit dem Zeichen O für Sauerstoff die Zahl 8 oder 16 verbinden wollen. Die Zahl 8 bezeichnen wir als das *Verbindungsgewicht* des Sauerstoffs, indem wir unter *Verbindungsgewicht* eines Elementes die kleinste verhältnismäßige Gewichtsmenge verstehen, die sich mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff verbinden kann oder die 1 Gewichtsteil Wasserstoff in chemischen Verbindungen vertreten kann.

Man hat nun auch eine Zeitlang mit dem Zeichen der Elemente den Begriff des Verbindungsgewichtes verbunden. Dieses hat sich aber nicht als zweckmäßig erwiesen, und man ist deshalb dazu übergegangen, mit dem Zeichen der Elemente einen Zahlenbegriff zu verbinden, der in einem einfachen Verhältnis zu den Verbindungsgewichten der Elemente steht, bei einigen Elementen auch mit den Verbindungsgewichten übereinstimmt. Dieser Zahlenbegriff ist das *Atomgewicht* der Elemente.

Atomgewicht.

Durch Versuche läßt sich feststellen, daß mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff sich 35,5 Gewichtsteile Chlor vereinigen. Betrachten wir die Raumverhältnisse näher, in denen sich die beiden Gase vereinigen, so finden wir, daß sich 1 Raumteil Wasserstoff mit 1 Raumteil Chlor zu 2 Raumteilen Chlorwasserstoff vereinigen. Und dies können wir durch einen Versuch feststellen.

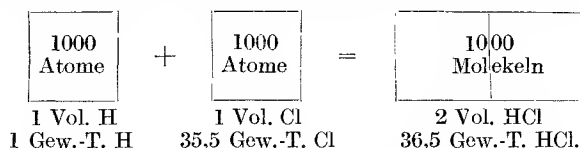
Da wir nun keine andere Verbindung zwischen Wasserstoff und Chlor kennen, so ist die einfachste Annahme die, daß die Molekel des Chlorwasserstoffs aus je einem Atom Wasserstoff und Chlor besteht.

Die Zahlen 1 und 35,5, die wir durch die Analyse finden, sind dann die relativen Atomgewichte dieser beiden Elemente, und diese Zahlen stehen in einem sehr einfachen Verhältnis zu den Raummengen der beiden Gase, denn 1 Raumteil Wasserstoff vereinigt sich mit 1 Raumteil Chlor. Deshalb muß 1 Raumteil Chlor 35,5mal schwerer sein als 1 Raumteil Wasserstoff, was wir auch durch den unmittelbaren Versuch feststellen können, indem wir das verhältnismäßige Gewicht gleicher Raummengen Wasserstoff und Chlor unter den gleichen Bedingungen (bei gleicher Temperatur und Luftdruck) feststellen.

Das verhältnismäßige Gewicht der gasförmigen Körper bezogen auf Wasserstoff = 1 bezeichnen wir als die *G a s d i c h t e*, und das Atomgewicht des Chlors stimmt mit der Gasdichte überein. (Ebenso ist es auch bei den übrigen Halogen Brom, Jod und Fluor.)

Wenn sich nun immer 1 Atom Chlor mit 1 Atom Wasserstoff vereinigt und auch gleiche Raummengen beider Elemente, so müssen gleiche Raummengen dieser Elemente gleich viele Atome enthalten (gleiche Temperatur und Luftdruck vorausgesetzt).

Wir können diese Verhältnisse in folgender Weise ausdrücken.



1 Raumteil Chlorwasserstoff würde hiernach nur halbsoviel kleinster Teilchen enthalten, als 1 Raumteil Wasserstoff oder Chlor.

Das steht nicht im Einklang mit unseren Erfahrungen über die Natur aller gasförmigen Körper.

I. *Boyle* und *Mariotte* haben schon 1662 und 1679 festgestellt, daß das Volumen aller Gase im umgekehrten Verhältnis zum Druck steht, der auf den Gasen lastet. *Boylesches* oder *Mariottesches* Gesetz.

II. *Dalton* und *Gay-Lussac* haben 1802 festgestellt, daß alle Gase durch Wärme im gleichen Verhältnis ausgedehnt werden. Diese Ausdehnung beträgt für jeden Grad Celsius $\frac{1}{273}$ des Volumens. *Daltonsches* oder *Gay-Lussacsches* Gesetz.

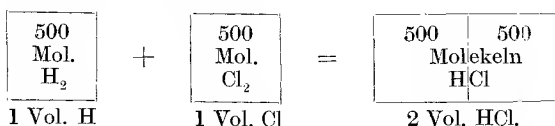
Diese Gesetze gelten sowohl für gasförmige Elemente als für zusammengesetzte gasförmige Verbindungen. Wir schließen daraus, daß gleiche Raummengen aller Gase gleich viele Teilchen enthalten, oder daß gleich viele Teilchen aller Gase gleich große Räume erfüllen.

Der Widerspruch zwischen diesen auf physikalischen Gesetzen ruhenden Tatsachen und den durch chemische Versuche ermittelten verschwindet sofort, wenn wir annehmen, daß die gasförmigen Elemente nicht aus einzelnen Atomen, sondern ebenfalls aus Molekeln bestehen, die dann wieder aus Atomen zusammengesetzt sind (meist aus 2). Diese Anschauung wurde zuerst von *Avogadro* (1811), später von *Ampère* (1814) und *Dumas* (1829) ausgesprochen und besonders von *Gérhardt* (1857) begründet.

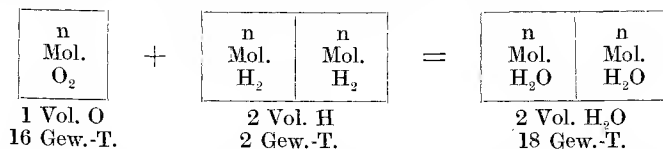
Es gilt also die Regel:

Gleiche Raummengen aller Gase enthalten die gleiche Anzahl Molekeln (gleiche Temperatur und Druck vorausgesetzt). *Avogadrosches Gesetz*.

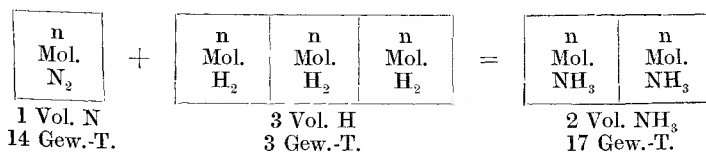
Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff können wir nun durch folgendes Bild zur Anschauung bringen.



Stellen wir einen entsprechenden Versuch mit Wasserstoff und Sauerstoff an, so finden wir, daß 1 Raumteil Sauerstoff sich mit 2 Raumteilen Wasserstoff zu 2 Raumteilen Wasserdampf vereinigt.



In ähnlicher Weise gibt, was wir umgekehrt durch die Analyse feststellen können, 1 Raumteil Stickstoff mit 3 Raumteilen Wasserstoff 2 Raumteile Ammoniak.



Die Sauerstoffmolekeln und die Stickstoffmolekeln bestehen ebenfalls aus je 2 Atomen, wir schreiben deshalb für 1 Molekel Sauerstoff O₂ und für 1 Molekel Stickstoff N₂.

Durch die Annahme der Molekeln auch bei Elementen finden noch verschiedene andere Vorgänge eine einfache Erklärung, so die Tatsache, daß

Wasserstoff in dem Augenblicke, wo er entsteht (im *statu nascendi*), eine viel kräftigere Wirkung ausübt als Wasserstoffgas. Hierbei können wir annehmen, daß der Wasserstoff im *statu nascendi* noch aus einzelnen Atomen besteht, die sich noch nicht zu Molekeln vereinigt haben und deshalb viel mehr imstande sind, auf andere Körper einzuwirken.

Da sich nach dem angegebenen Beispiel mit 2 Raumteilen Wasserstoff 1 Raumteil Sauerstoff zu Wasser vereinigt, und keine Verbindung des Wasserstoffs bekannt ist, die weniger Sauerstoff enthält, und anderseits 1 Raumteil Sauerstoff 16mal schwerer ist als 1 Raumteil Wasserstoff, so ist die Zahl **16** das Atomgewicht des Sauerstoffs, und ebenso finden wir als Atomgewicht des Stickstoffs die Zahl **14**. Auch in diesen beiden Fällen stimmt also das Atomgewicht wie bei den Halogenen mit der Gasdichte überein.

Das ist nicht bei allen Elementen so. Ausnahmen bilden der Phosphor und das Arsen, bei denen die Gasdichte doppelt so groß ist als das Atomgewicht. Immer aber ist das Molekulargewicht eines Elementes gleich der doppelten Gasdichte. Daraus ergibt sich, daß 1 Molekel Phosphor und Arsen aus je 4 Atomen bestehen, P_4 und As_4 . Auch bei zusammengesetzten gasförmigen Verbindungen ist die Gasdichte (Dampfdichte) gleich dem halben Molekulargewicht, so daß wir in der Bestimmung der Gasdichte (Dampfdichte) ein sicheres Mittel zur Bestimmung des Molekulargewichtes haben.

Zur Festsetzung der Höhe des Atomgewichtes, obwohl dieses in allen Fällen in einem sehr einfachen Verhältnis zum Molekulargewicht steht und in den meisten Fällen gleich der Hälfte des Molekulargewichtes ist, reicht die Bestimmung der Gasdichte allein nicht aus. Es gehören dazu noch eine Reihe weiterer Überlegungen und experimentelle Versuche, deren eingehende Erläuterung hier zu weit führen würde. Es soll nur kurz erwähnt werden, daß für die Feststellung des Atomgewichtes die Bestimmung der Atomwärme eine wichtige Rolle spielt.

Die Atomwärme ist das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme und für alle Elemente annähernd gleich. Als Mittelwert der Atomwärme hat man die Zahl 6,3 festgestellt.

Die spezifische Wärme ist die Wärmemenge, welche nötig ist, um die Temperatur eines Körpers um ebensoviel zu erhöhen als die eines gleichen Gewichtes Wasser. So brauchen wir um 1 kg Quecksilber auf 100° zu erwärmen nur $\frac{3}{100}$ der Wärmemenge, die für 1 kg Wasser nötig ist. Die spezifische Wärme des Quecksilbers ist also 0,03.

Das annähernde Atomgewicht des Quecksilbers ergibt sich dann, wenn wir die mittlere Atomwärme 6,3 durch 0,03 dividieren, also zu rund 210.

Durch Versuche können wir nun leicht feststellen, daß sich mit 35,5 T. Chlor entweder 100 T. oder 200 T. Quecksilber verbinden. Die Zahl 200 kommt der aus der Atomwärme und der spezifischen Wärme berechneten am nächsten und ist deshalb das Atomgewicht des Quecksilbers.

Die Bestimmung der Dampfdichte des Quecksilbers würde die Zahl 100 ergeben, daraus berechnet sich das Molekulargewicht des Quecksilbers (Dampfdichte $\times 2$) zu 200. In diesem Falle sind also Atomgewicht und Molekulargewicht gleich, und die Quecksilbermolekel besteht nur aus 1 Atom.

Als Einheit für die Berechnung des Atomgewichtes der Elemente hat man bis vor wenigen Jahren den Wasserstoff angenommen. Heute dagegen gilt als Grundlage das Atomgewicht des Sauerstoffs $O = 16$.

In unseren Beispielen haben wir angenommen, daß 1 Raumteil Sauerstoff genau 16mal schwerer sei, als 1 Raumteil Wasserstoff. Durch genaue Messungen hat man aber festgestellt, daß das Verhältnis nicht 1 : 16, sondern 1 : 15,88 oder 1,008 : 16 ist. Wenn wir also $O = 16$ als Grundlage annehmen, kommen wir zu dem Ergebnis, daß unsere frühere Einheit nicht = 1, sondern = 1,008 ist.

Da wir es nun aber nicht mit einer absoluten Einheit wie bei Maß, Gewicht und Zeit zu tun haben, sondern die Atomgewichte nur Verhältniszahlen der einzelnen Elemente zueinander sind, so ist es ganz einerlei, welche Zahl wir als „Einheit“ annehmen. Aus praktischen Gründen wählen wir die Zahl 16 für Sauerstoff als Grundlage, weil erstens die Atomgewichte der meisten Elemente durch Analyse von Sauerstoffverbindungen berechnet sind, zweitens sehr viele Elemente dann ganze Zahlen als Atomgewichte erhalten und drittens weil diese Zahlen von den früher geltenden nur sehr wenig abweichen. Praktische Bedeutung haben die Atomgewichte hauptsächlich für die Berechnung von Analysen, und hierfür ist es nur notwendig, das Verhältnis, in welchem die einzelnen Elemente sich miteinander verbinden, genau zu kennen. Wenn wir das Verhältnis, in dem sich z. B. Schwefel, Sauerstoff und Baryum miteinander verbinden, genau kennen, so können wir aus einer gefundenen Menge Baryumsulfat stets genau berechnen, wie viel Schwefel oder Schwefelsäure oder Baryum vorhanden ist. Ob wir zu diesem Zwecke die Verhältniszahlen:

| | | |
|--------|-------------|----------------------|
| O = 16 | S = 32,06 | Ba = 137,4 oder etwa |
| O = 24 | S = 48,09 | Ba = 205,1 oder |
| O = 32 | S = 64,12 | Ba = 274,8 oder |
| O = 1 | S = 2,00345 | Ba = 8,5875 |

zu Grunde legen, ist ganz einerlei.

Da die Atomgewichte noch nicht für alle Elemente mit voller Genauigkeit festgestellt sind, finden von Zeit zu Zeit Änderungen einiger derselben statt, die meist aber sehr gering sind. Diese Änderungen werden von einer internationalen Kommission festgelegt. So ist im Jahre 1908 die letzte Atomgewichtstabelle aufgestellt worden, die von der vom Arzneibuch aufgenommenen bei einer Reihe von Elementen Abweichungen zeigt. Für alle Rechnungen bei den Prüfungsvorschriften des Arzneibuches sind, solange dieses in Kraft ist, die dort angegebenen Atomgewichte maßgebend.

In diesem Buche sind allen analytischen und sonstigen stöchiometrischen Berechnungen die internationalen Atomgewichte von 1908

zu Grunde gelegt. (Die Unterschiede gegenüber der Tabelle des Arzneibuches sind übrigens sehr gering und praktisch belanglos.)

Internationale Atomgewichte 1908.

O = 16.

| | | | | | |
|----|-----------------------|--------|----|-------------------------|-------|
| Ag | Silber | 107,93 | N | Stickstoff | 14,01 |
| Al | Aluminium | 27,1 | Na | Natrium | 23,05 |
| Ar | Argon | 39,9 | Nb | Niobium | 94 |
| As | Arsen | 75,0 | Nd | Neodymium | 143,6 |
| Au | Gold | 197,2 | Ne | Neon | 20 |
| B | Bor | 11,0 | Ni | Nickel | 58,7 |
| Ba | Baryum | 137,4 | O | Sauerstoff | 16,00 |
| Bc | Beryllium | 9,1 | Os | Osmium | 191 |
| Bi | Wismut | 208,0 | P | Phosphor | 31,0 |
| Br | Brom | 79,96 | Pb | Blei | 206,9 |
| C | Kohlenstoff | 12,00 | Pd | Palladium | 106,5 |
| Ca | Calcium | 40,1 | Pr | Praseodymium | 140,5 |
| Cd | Cadmium | 112,4 | Pt | Platin | 194,8 |
| Ce | Cerium | 140,25 | Ra | Radium | 225 |
| Cl | Chlor | 35,45 | Rb | Rubidium | 85,5 |
| Co | Kobalt | 59,0 | Rh | Rhodium | 103,0 |
| Cr | Chrom | 52,1 | Ru | Ruthenium | 101,7 |
| Cs | Caesium | 132,9 | S | Schwefel | 32,0 |
| Cu | Kupfer | 63,6 | Sb | Antimon | 120,2 |
| Dy | Dysprosium | 162,5 | Sc | Scandium | 44,1 |
| Er | Erbium | 166 | Se | Selen | 79,2 |
| Eu | Europium | 152 | Si | Silicium | 28,4 |
| F | Fluor | 19,0 | Sm | Samarium | 150,3 |
| Fe | Eisen | 55,9 | Sn | Zinn | 119,0 |
| Ga | Gallium | 70 | Sr | Strontium | 87,6 |
| Gd | Gadolinium | 156 | Ta | Tantal | 181 |
| Ge | Germanium | 72,5 | Tb | Terbium | 159 |
| H | Wasserstoff | 1,008 | Te | Tellur | 127,6 |
| He | Helium | 4,0 | Th | Thor | 232,5 |
| Hg | Quecksilber | 200,0 | Ti | Titan | 48,1 |
| In | Indium | 115 | Tl | Thallium | 204,1 |
| Ir | Iridium | 193,0 | Tu | Thulium (?) | 171 |
| J | Jod | 126,97 | U | Uran | 238,5 |
| K | Kalium | 39,15 | V | Vanadium | 51,2 |
| Kr | Krypton | 81,8 | W | Wolfram | 184 |
| La | Lanthan | 138,9 | X | Xenon | 128 |
| Li | Lithium | 7,03 | Y | Yttrium | 89,0 |
| Mg | Magnesium | 24,36 | Yb | Ytterbium (?) | 173,0 |
| Mn | Mangan | 55,0 | Zn | Zink | 65,4 |
| Mo | Molybdän | 96,0 | Zr | Zirkonium | 90,6 |

Wertigkeit der Elemente.

Die „chemischen Verbindungen“ entstehen durch Vereinigung von ungleichartigen Elementaratomen. Indessen verhalten sich bei dem Verbindungsprozeß nicht alle Atome gleich, vielmehr ist dabei eine gesetzmäßige Verschiedenheit zu konstatieren. So gibt es nämlich Elemente, von denen ein Atom hinreicht, um mit einem Atom eines anderen eine chemische Verbindung zu bilden; andererseits aber gebraucht ein Atom des einen Elementes zwei, drei, auch vier Atome eines anderen Elementes, um eine chemische Verbindung zu bilden: die Elementaratome

zeigen verschiedene Wertigkeit (Valenz). Als Grundlage dient hier die Verbindungsfähigkeit der Elemente mit dem Wasserstoff.

So verbindet sich 1 Atom Chlor mit 1 Atom Wasserstoff, das Chlor ist einwertig. 1 Atom Sauerstoff verbindet sich mit 2 Atomen Wasserstoff, der Sauerstoff ist zweiwertig. 1 Atom Stickstoff verbindet sich mit 3 Atomen Wasserstoff, der Stickstoff ist dreiwertig. 1 Atom Kohlenstoff verbindet sich mit 4 Atomen Wasserstoff, der Kohlenstoff ist vierwertig.

Die Wertigkeit der Elemente gegen Wasserstoff ist konstant, gegen andere Elemente kann sie wechselnd sein.

So ist das Chlor in seinen Sauerstoffverbindungen ein-, drei-, fünf- und siebenwertig, der Schwefel zwei-, vier- und sechswertig.

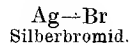
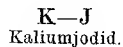
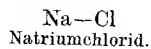
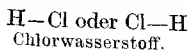
Gibt ein Element keine Wasserstoffverbindung, so erkennen wir die Wertigkeit meist aus den Halogenverbindungen, da in den nicht sauerstoffenthaltenden Halogenverbindungen die Halogene immer einwertig sind.

1 Atom Natrium verbindet sich mit 1 Atom Chlor, das Natrium ist einwertig. 1 Atom Calcium verbindet sich mit 2 Atomen Chlor, das Calcium ist zweiwertig. 1 Atom Eisen verbindet sich mit 2 Atomen, aber auch mit 3 Atomen Chlor, das Eisen ist in den Halogenverbindungen zwei- und dreiwertig, ebenso tritt es in seinen übrigen Verbindungen zwei- und dreiwertig auf.

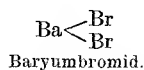
Quecksilber und Kupfer sind ein- und zweiwertig, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon sind drei- und fünfwertig. Blei und Zinn sind zwei- und vierwertig.

Kennen wir die Wertigkeit der Elemente, so ist es ein leichtes, die Formeln chemischer Verbindungen so zu schreiben, daß nicht nur die Zahl der einzelnen Atome, sondern auch die gegenseitige Bindung der Atome zum Ausdruck kommt.

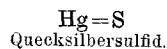
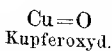
Es verbinden sich z. B. einwertige Elemente untereinander in der Weise, daß zwei verschiedenartige einwertige Atome zusammentreten. Wir erhalten so die Verbindungen:



Wenn zweiwertige Elemente sich mit einwertigen vereinigen, so läßt sich das in folgender Weise ausdrücken:



Die Verbindungen zweiwertiger Elemente untereinander würden nach folgenden Beispielen vor sich gehen:



Ein Atom eines dreiwertigen Elementes würde mit 3 Atomen eines einwertigen Verbindungen geben:



Ammoniak.



Phosphortrichlorid.

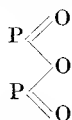


Antimonsilber.

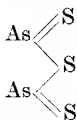


Goldchlorid.

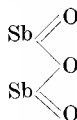
Verbänden sich dagegen dreiwertige Elemente mit zweiwertigen, so würden 3 Atome des zweiwertigen 2 Atome des dreiwertigen sättigen, z. B.:



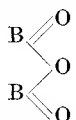
Phosphorigsäureanhydrid.



Dreifach Schwefelarsen.

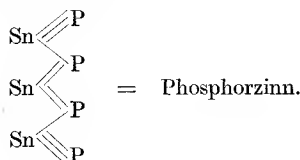


Antimontrioxyd.



Bortrioxyd (Borsäureanhydrid).

Bei der Vereinigung von drei- und vierwertigen Elementen würden vier dreiwertige Atome mit drei vierwertigen zusammentreten müssen, wie nachfolgende Verbindung zeigt:



Ein Atom eines vierwertigen Elementes würde sich endlich mit vier einwertigen oder mit zwei zweiwertigen Atomen verbinden, z. B.:



Sumpfgas (Methan).



Platinchlorid.



Kohlensäureanhydrid.



Zinnsulfid.

Das zwei- und dreiwertige Eisen gibt folgende Verbindungen:



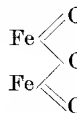
Eisenchlorür.



Eisenchlorid.

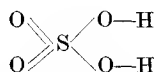


Eisenoxydul.

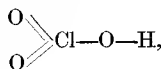


Eisenoxyd.

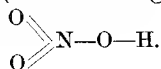
Die Formel der Schwefelsäure SO_4H_2 , in der der Schwefel sechswertig ist, können wir schreiben:



Die Formel der Chlorsäure ClO_3H , mit fünfwertigem Chlor, kann in folgender Weise wiedergegeben werden:



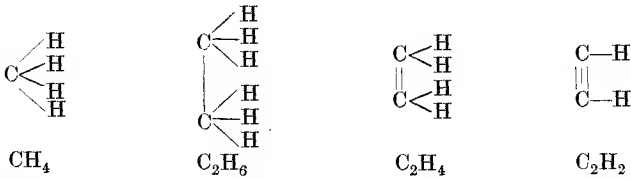
die der Salpetersäure NO_3H (N fünfwertig) ist:



In diesen Beispielen ist die Wiedergabe der Art der Bindung der einzelnen Elemente ziemlich einfach. Es gibt aber auch Fälle, wo die Formel scheinbar mit der Wertigkeit nicht in Einklang zu bringen ist. So gibt es z. B. außer der Verbindung CH_4 noch zahlreiche andere Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, z. B. C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 etc. Das steht scheinbar in Widerspruch zu dem Satz, daß die Wertigkeit der Elemente gegen Wasserstoff konstant ist.

Dieser Widerspruch verschwindet leicht, wenn wir annehmen, daß in chemischen Verbindungen auch gleichartige Elementaratome durch einen Teil ihrer Wertigkeiten miteinander verbunden sein können.

So können wir die angeführten verschiedenen Kohlenwasserstoffe leicht durch folgende Formeln erklären.



Der Kohlenstoff ist in allen Fällen vierwertig. Solche Verbindungen, in denen gleichartige Atome untereinander verbunden sind, sind besonders beim Kohlenstoff außerordentlich häufig (siehe organische Chemie), bei anderen Elementen sind sie seltener.

II. Spezieller Teil.

Man teilt die Elemente ein in Metalle und Metalloide (oder Nichtmetalle). — Die Metalle kennzeichnen sich physikalisch durch das bekannte metallische Aussehen; sie sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität. Den Nichtmetallen mangeln diese Eigenschaften, oder sie besitzen sie nur in geringem Grade.

Zu den Metallen rechnen wir von den bekannteren Elementen:

| | | | | | | |
|---------|-----------|-----------|-------------|--------|-----------|---------|
| Kalium | Calcium | Magnesium | Blei | Wismut | Aluminium | Zinn |
| Natrium | Strontium | Zink | Kupfer | | Eisen | Gold |
| Lithium | Baryum | Cadmium | Silber | | Mangan | Platin. |
| | | | Quecksilber | | Chrom | |
| | | | | | Kobalt | |
| | | | | | Nickel | |

Zu den Metalloiden (Nichtmetallen) werden gezählt:

| | | | | |
|-------------|------------|------------|-----|--------------|
| Wasserstoff | Sauerstoff | Stickstoff | Bor | Silicium |
| Fluor | Schwefel | Phosphor | | Kohlenstoff. |
| Chlor | | Arsen | | |
| Brom | | Antimon | | |
| Jod | | | | |

In chemischer Hinsicht kennzeichnen sich die Metalle dadurch, daß sie, mit Sauerstoff verbunden, basische Oxyde geben, welche mit Wasser die sogenannten Basen bilden, z. B. Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , PbO u. s. w.; mit Wasserstoff verbinden sie sich nur in wenigen Ausnahmefällen.

Die Metalloide dagegen geben mit Sauerstoff saure Oxyde (oder Säureanhydride), welche mit Wasser die Säuren (Säurehydrate) bilden, z. B. SO_2 , SO_3 , P_2O_3 , P_2O_5 .

Basische Oxyde.

| | |
|-------------------------|-------------|
| Na_2O | Natriumoxyd |
| K_2O | Kaliumoxyd |
| CaO | Calciumoxyd |
| PbO | Bleioxyd |
| Fe_2O_3 | Eisenoxyd. |

Von den basischen Oxyden sich ableitende Basen.

| | |
|-------------------|-----------------|
| NaOH | Natriumhydroxyd |
| KOH | Kaliumhydroxyd |
| Ca(OH)_2 | Calciumhydroxyd |
| Pb(OH)_2 | Bleihydroxyd |
| Fe(OH)_3 | Eisenhydroxyd. |

Saure Oxyde (Säureanhydride).

| | |
|------------------------|-------------------------|
| SO_2 | Schwefligsäureanhydrid |
| SO_3 | Schwefelsäureanhydrid |
| P_2O_3 | Phosphorigsäureanhydrid |
| P_2O_5 | Phosphorsäureanhydrid. |

Von den sauren Oxyden sich ableitende Säuren.

| | |
|-------------------------|-------------------|
| SO_3H_2 | Schweflige Säure |
| SO_4H_2 | Schwefelsäure |
| PO_3H_3 | Phosphorige Säure |
| PO_4H_3 | Phosphorsäure. |

Mit Wasserstoff geben die Metalloide gut charakterisierte Wasserstoffverbindungen, z. B. ClH , SH_2 , PH_3 , AsH_3 u. s. w.

Eine scharfe Grenze ist aber zwischen Metallen und Metalloiden nicht zu ziehen, wir werden vielmehr sehen, daß zwischen den beiden Gruppen allmähliche Übergänge vorhanden sind, und daß es Elemente gibt, die man sowohl zu den Metallen, als auch zu den Nichtmetallen rechnen kann, z. B. das Antimon.

Metalle. Die Metalle pflegt man wiederum nach verschiedenen Gesichtspunkten einzuteilen, z. B. in leichte und schwere; ferner in edle und unedle Metalle.

Die Leichtmetalle kennzeichnen sich durch ihr niedriges spezifisches Gewicht; außerdem zersetzen sie fast alle Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Energie. Zu ihnen werden gerechnet: Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Aluminium.

Die Schwermetalle zeigen ein höheres spezifisches Gewicht und zersetzen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Es gehören zu ihnen die übrigen der oben angeführten Metalle.

Die edlen Metalle sind solche, welche sich mit Sauerstoff nicht direkt verbinden lassen. Ihre (auf anderen Wegen) dargestellten Oxyde zerfallen beim Glühen leicht in Metall und Sauerstoff. Zu ihnen werden gezählt: Quecksilber, Silber, Gold, Platin.

Die unedlen Metalle verbinden sich leicht direkt mit Sauerstoff, sie oxydieren sich. Ihre Oxyde sind beständig und werden beim Glühen nicht verändert, z. B. Fe_2O_3 Eisenoxyd, CuO Kupferoxyd. — Sie umfassen die übrigen der oben angeführten Metalle.

Auch unter den chemischen Verbindungen gibt es einige Gruppen, welche zweckmäßig von allgemeinen Gesichtspunkten betrachtet werden. Dies gilt besonders von den Säuren, den Basen und den Salzen. Da diese Namen Begriffe darstellen, mit denen wir alsbald zu rechnen haben werden, erscheint es zweckmäßig, schon jetzt ihre Besprechung einzuschalten.

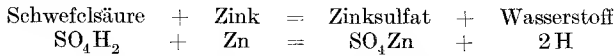
Säuren. Eine Säure ist eine wasserstoffhaltige Verbindung, deren Wasserstoff leicht gegen Metall austauschbar ist. — Der charakteristische Bestandteil der Säuren ist daher der Wasserstoff, und zwar der leicht durch Metalle vertretbare Wasserstoff.

Gesetzt, wir hätten eine Verbindung ClH ; dieser Körper enthält, wie wir sehen, Wasserstoff, und dieser letztere ist, wie wir sofort erkennen werden, leicht durch Metall vertretbar. Lassen wir nämlich auf die Verbindung ClH das Metall Natrium einwirken, so tritt an Stelle des H-Atomes 1 Atom Na; wir erhalten den neuen Körper ClNa oder NaCl , und der frei gewordene Wasserstoff entweicht gasförmig.



Wir sehen also, daß wir der Verbindung ClH nach ihrem Verhalten gegen Metalle, den Charakter einer Säure zusprechen müssen, und zwar ist es die unter dem Namen **Salzsäure** oder **Chlorwasserstoffsäure** bekannte Säure.

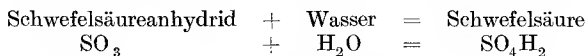
Ähnliche Verhältnisse finden wir bei dem mit dem Namen **Schwefelsäure** benannten Körper SO_4H_2 . Lassen wir nämlich auf SO_4H_2 metallisches Zink einwirken, so tritt an Stelle der Wasserstoffatome das Metall Zink, es bildet sich der neue Körper SO_4Zn , und Wasserstoff entweicht gasförmig.



Die beiden hier gewählten Beispiele, die Salzsäure und die Schwefelsäure, unterscheiden sich dadurch, daß letztere Sauerstoff enthält, während dieser bei ersterer fehlt. Der Sauerstoff ist, nach unseren heutigen Ansichten, für den Charakter der Säuren unwesentlich; das einzige chemische Kennzeichen einer Säure bleibt der **gegen Metall austauschbare Wasserstoff**. Früher war dies anders, früher erblickte man in dem Sauerstoff das säurebildende Prinzip und legte ihm deswegen den Namen „*Oxygenium*“, d. h. Säureerzeuger, bei.

Die Säuren haben ferner die Eigenschaft, „**sauer zu reagieren**“, d. h. die Farbe gewisser Pflanzensäfte zu verändern, so z. B. das Blau des Lackmusfarbstoffes in Rot überzuführen. Indessen ist dieses Verhalten kein scharfer Beweis für das Vorhandensein einer Säure, da auch andere Körper, welche durchaus keine Säure sind, nämlich einige Salze, z. B. Kupfersulfat, Zinksulfat, die gleiche Eigenschaft besitzen.

Säureanhydride. Nicht zu verwechseln mit den Säuren sind die sogenannten **Säureanhydride** oder **sauern Oxyde**, z. B. Schwefelsäureanhydrid SO_3 und Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 . Diese entstehen durch Verbindung der Metalloide mit Sauerstoff; sie enthalten **keinen Wasserstoff** und sind aus diesem Grunde auch keine Säuren. Sie greifen in trockenem Zustande die Metalle nicht an, weshalb, beiläufig bemerkt, z. B. Schwefelsäureanhydrid SO_3 in metallenen Gefäßen verschickt werden kann. Ihren Namen „Säureanhydride“ haben sie erhalten, weil sie durch Aufnahme von Wasser in Säuren (Säurehydrate) übergehen. So löst sich z. B. das Schwefelsäureanhydrid in Wasser zu Schwefelsäurehydrat (Schwefelsäure):



Umgekehrt können aus den Säuren (Säurehydraten) durch Abspaltung von Wasser, in den meisten Fällen wenigstens, die entsprechenden Säureanhydride erhalten werden. So zerfällt die Schwefelsäure beim Erhitzen teilweise in Schwefelsäureanhydrid und in Wasser:

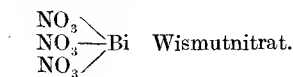


Salze. Durch Ersetzung des Wasserstoffes einer Säure durch Metalle erhalten wir ein Salz. Lassen wir z. B. in der Chlorwasserstoffsäure ClH den Wasserstoff durch das Metall Natrium vertreten, so erhalten wir unter Freiwerden von Wasserstoff das „Natriumchlorid“ oder „Chlornatrium“ genannte Salz NaCl , jenen Körper, der unter dem Namen Kochsalz allbekannt ist, und der aufzufassen ist als das Natriumsalz der Chlorwasserstoffsäure.

Durch Ersetzung der Wasserstoffatome der Schwefelsäure durch Natrium resultiert das schwefelsaure Natrium oder Natriumsulfat SO_4Na_2 .

Einige Säuren nun haben wie die Salzsäure ClH nur ein vertretbares H-Atom, z. B. die Jodwasserstoffsäure JH und die Bromwasserstoffsäure BrH , die Salpetersäure NO_3H ; andere besitzen analog der Schwefelsäure deren zwei, wie z. B. die Chromsäure CrO_4H_2 ; noch andere deren drei, wie die Phosphorsäure PO_4H_3 , und einige sogar vier, z. B. die Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$. Je nach Anzahl der vorhandenen, durch Metall vertretenbaren H-Atome nennt man nun diejenigen Säuren einbasische, welche ein vertretbares H-Atom besitzen, zweibasische die mit zwei, dreibasische die mit drei, vierbasische die mit vier vertretbaren H-Atomen*). Ein einwertiges Metallatom kann nur ein Wasserstoffatom vertreten, ein zweiwertiges deren zwei, ein dreiwertiges deren drei u. s. w. Soll daher z. B. ein dreiwertiges Atom die H-Atome einer einbasischen Säure ersetzen, so werden dazu von der Säure drei Molekeln erforderlich sein, welche dann drei vertretbare H-Atome enthalten.

So wird ein Wismutatom beispielsweise 3 Molekeln Salpetersäure erfordern, um das salpetersaure Wismut zu bilden:



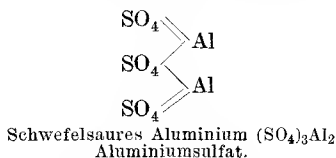
Dagegen ist ein zweiwertiges Metallatom imstande, beide Wasserstoffatome einer zweibasischen Säure zu vertreten, z. B.



Soll ein dreiwertiges Element die Wasserstoffatome einer zweibasischen Säure ersetzen, so werden hierbei drei Molekeln der zweibasischen Säure und zwei Atome des dreiwertigen Elementes in Wirkung treten müssen,

*) Die Basizität einer Säure richtet sich nur nach der Anzahl der durch Metall vertretbaren H-Atome. Daher ist die phosphorige Säure PO_3H_3 , trotzdem sie 3 H-Atome enthält, nur zweibasisch, weil nur zwei der H-Atome durch Metall vertretbar sind, und die unterphosphorige Säure PO_2H_3 ist trotz ihrer 3 H-Atome nur einbasisch, weil nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt werden kann. Ersetzbar sind in Sauerstoff enthaltenden Säuren nur die an Sauerstoff gebundenen H-Atome (siehe phosphorige Säure).

da den dann vorhandenen 6 vertretbaren H-Atomen der Säure die 6 Valenzen der beiden dreiwertigen Atome entsprechen, z. B.:



Neutrale Salze. Sind in einer Säure sämtliche vertretbaren H-Atome durch Metall ersetzt, so ist das Salz ein neutrales.

Nachstehend sind einige neutrale Salze aufgeführt und daneben die Säuren, von denen sie sich herleiten:

| Säuren. | Salze. | |
|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| ClH | ClNa | Natriumchlorid. |
| SO_4H_2 | SO_4Zn | neutrales Zinksulfat. |
| PO_4H_3 | PO_4K_3 | neutrales Kaliumphosphat. |
| $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ | $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_4$ | neutrales Silberpyrophosphat. |

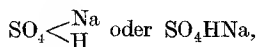
Die neutralen Salze sind im allgemeinen gegen Pflanzenfarbstoffe (z. B. gegen Lackmus) indifferent, einige aber, wie Kupfersulfat, Zinksulfat u. a., röten den blauen Lackmusfarbstoff.

Man darf sich durch die saure Reaktion also nicht verleiten lassen, diese Salze für saure zu halten. Neutral ist eben nur ein solches Salz, welches keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthält.

Saure Salze. Enthält eine Säure mehrere vertretbare H-Atome, ist sie also mehrbasisch, so können entweder sämtliche H-Atome durch Metall ersetzt werden, und man erhält in diesem Falle ein neutrales Salz, oder sie werden nur teilweise ersetzt; das im letzteren Falle entstehende Salz heißt ein saures Salz.

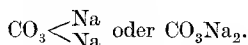
Werden z. B. in der Schwefelsäure SO_4H_2 beide Wasserstoffatome durch Metall (z. B. Natrium) ersetzt, so erhält man das neutrale Natriumsulfat SO_4Na_2 .

Wird aber nur eins der Wasserstoffatome durch Natrium ersetzt, so erhalten wir:



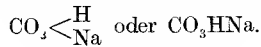
das saure Natriumsulfat oder Natriumbisulfat.

Die Kohlensäure hat die Formel CO_3H_2 ; von dieser Säure leitet sich durch Ersetzung beider Wasserstoffatome durch Natrium das neutrale Natriumkarbonat (die Soda) ab:



Wird dagegen nur eins der beiden H-Atome durch Natrium ersetzt,

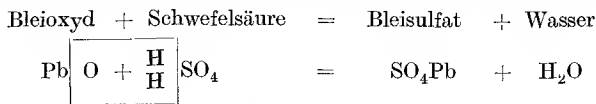
so erhalten wir das saure Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat, *Natrium bicarbonicum*, von der Formel:



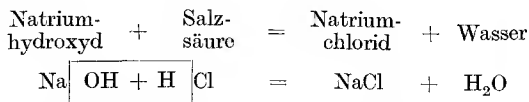
Man hat die zuletzt angeführten Verbindungen saure Salze genannt, weil sie zugleich Salze und Säuren sind. Salze deswegen, weil sie entstanden sind aus Säuren durch Ersetzung von Wasserstoff durch Metall, Säuren aus dem Grunde, weil sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Basen. Den Säuren pflegen gegenübergestellt zu werden die Basen.

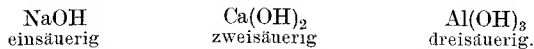
Eine Base entsteht durch Verbindung eines Metalles mit Sauerstoff oder der Hydroxylgruppe (OH)*). Im ersteren Falle ist die Base ein basisches Oxyd (z. B. $\text{Pb}=\text{O}$), im letzteren Falle ein basisches Hydroxyd (z. B. KOH , NaOH). Die Basen verbinden sich mit den Säuren unter Austritt von Wasser zu Salzen, z. B.:



Ferner:



Nach der Anzahl der Hydroxylgruppen unterscheiden wir ein- und mehrsäuerige Basen:



Im allgemeinen verhalten sich die Basen Pflanzenfarbstoffen gegenüber den Säuren entgegengesetzt: die in Wasser löslichen verwandeln den durch Säuren geröteten Lackmusfarbstoff wieder in Blau. Indessen bleibt das Charakteristische für die Basen stets ihre Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden.

Außer den vorhin erwähnten neutralen und sauren Salzen kennen wir noch andere. Von diesen sollen die Doppelsalze und die basischen Salze Erwähnung finden.

Doppelsalze. Diese leiten sich ab von mehrbasischen Säuren, und zwar dadurch, daß die Wasserstoffatome derselben durch ungleichartige Metallatome ersetzt werden.

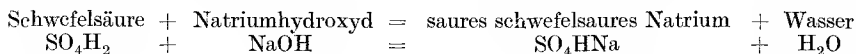
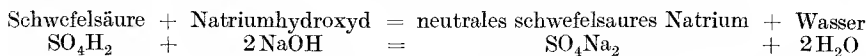
*) Die Hydroxylgruppe $-\text{OH}$ oder der Wasserrest ist eine hypothetisch angenommene Gruppe, oder ein „Radikal“; sie leitet sich vom Wasser $\text{H} > \text{H} > \text{O}$ ab durch Abspaltung eines H-Atomes. Sie hat eine freie Affinität und funktioniert wie ein einwertiges Elementaratom.

Wird z. B. in der Schwefelsäure SO_4H_2 das eine Wasserstoffatom durch Kalium, das andere durch Natrium ersetzt, so erhalten wir das Natrium-Kaliumsulfat von der Formel $\text{SO}_4\begin{smallmatrix} \text{K} \\ \text{Na} \end{smallmatrix}$, ein echtes Doppelsalz. Solche echten Doppelsalze sind z. B. auch der *Tartarus natronatus* oder das weinsaure Natrium-Kalium und der *Tartarus stibiatus* oder das weinsaure Antimonyl-Kalium.

Basische Salze. Eine einsäuerige Base kann mit einer einbasischen Säure nur ein Salz, ein neutrales bilden (ausgenommen sind einige organische Säuren, z. B. die Essigsäure).



Mit einer zweibasischen Säure kann eine einsäuerige Base ein neutrales und ein saures Salz bilden.

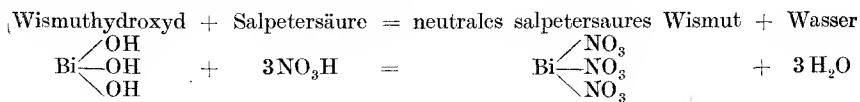


Eine mehrsäuerige Base kann wie eine einsäuerige Base fungieren, indem sie nur eine ihrer Hydroxylgruppen mit der Säure in Wirkksamkeit treten läßt. Eine dreisäuerige Base kann mit einer, mit zwei oder mit allen drei Hydroxylgruppen Salzbildung eintreten lassen.

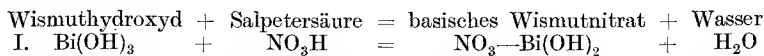
Einige Beispiele werden dies klar machen. Wismuthydroxyd ist eine dreisäuerige Base, weil es 3 Hydroxylgruppen aufweist.



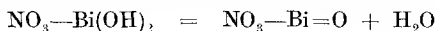
Lassen wir auf Wismuthydroxyd eine genügende Menge Salpetersäure einwirken, so beteiligen sich an der Salzbildung alle 3 Hydroxylgruppen und es entsteht neutrales Wismutnitrat.



Wirkt Wismuthydroxyd auf eine kleinere Menge Salpetersäure ein, so wirkt es wie eine ein- oder zweisäuerige Base und behält zwei oder eine der 3 Hydroxylgruppen.



In dem ersteren Falle, wo das Wismuthydroxyd 2 Hydroxylgruppen behalten hat, kann außerdem noch eine Abspaltung von Wasser eintreten.



Die Verbindung $\text{NO}_3\text{—Bi=O}$ ist ebenfalls ein basisches Salz, weil sie ganz wie ein Metalloxyd, z. B. Bleioxyd Pb=O , noch weiter Säure zu binden vermag.

Basische Salze sind also solche, die sich von mehrsäuerigen Basen durch unvollständige Sättigung mit Säuren ableiten.

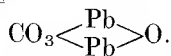
Bei zweibasischen Säuren wird der Fall etwas verwickelter.

Nehmen wir als Beispiel das zweisäuerige Bleihydroxyd Pb(OH)_2 und die zweibasische (hypothetische) Kohlensäure CO_3H_2 .

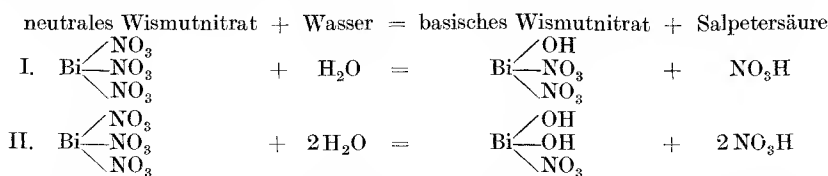
Um ein basisches Salz zu bekommen, lassen wir das Bleihydroxyd als einsäuerige Base wirken, so daß es eine Hydroxylgruppe behält. Die Einwirkung der Kohlensäure auf das Bleihydroxyd läßt sich dann durch folgendes Schema wiedergeben:



Aus der Verbindung $\text{CO}_3 \begin{array}{c} \text{PbOH} \\ \text{PbOH} \end{array}$ können wir uns noch Wasser abgespalten denken: $\text{CO}_3 \begin{array}{c} \text{PbOH} \\ \text{Pb} \overline{\text{OH}} \end{array}$, wir erhalten dann ein neues basisches Salz:

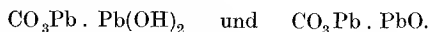


Basische Salze entstehen in einigen Fällen durch Einwirkung von viel Wasser auf neutrale Salze, das ist besonders bei den Salzen des Wismuts der Fall:



Die beiden angeführten basischen Bleikarbonate können wir auch auffassen als eine Verbindung von neutralem Bleikarbonat mit Bleihydroxyd oder Bleioxyd.

Wir schreiben die Formel dann:



Diese Schreibweise wird auch vielfach angewandt.

Oxydation und Reduktion.

Unter Oxydation im eigentlichen Sinne verstehen wir die durch Sauerstoffaufnahme bewirkte Veränderung der Stoffe.

Einer Sauerstoffaufnahme gleich ist eine Entziehung von Wasserstoff.

Beispiele:

Schwefel, S, verbrennt an der Luft zu Schwefeldioxyd SO_2 , indem er Sauerstoff aufnimmt: $\text{S} + 2\text{O} = \text{SO}_2$. Der Schwefel wird zu Schwefeldioxyd oxydiert.

Das Schwefeldioxyd ist noch einer weiteren Sauerstoffaufnahme fähig, es läßt sich zu Schwefeltrioxyd oxydieren: $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$.

Schwefelwasserstoff, SH_2 , läßt sich durch Wasserstoffentziehung zu Schwefel, S, oxydieren: $\text{SH}_2 + \text{O} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

Die Wasserstoffentziehung braucht nicht notwendig durch Sauerstoff zu erfolgen. Auch die Halogene, Chlor, Brom, Jod, entziehen dem Schwefelwasserstoff Wasserstoff und oxydieren ihn zu Schwefel: $\text{SH}_2 + 2\text{Br} = \text{S} + 2\text{BrH}$.

Unter einer Oxydation im weiteren Sinne verstehen wir auch den Übergang einer niederen Wertigkeitsstufe eines Elementes in eine höhere, einerlei ob damit eine Sauerstoffaufnahme oder die Aufnahme anderer Elemente verbunden ist.

Z. B. Quecksilberchlorür, HgCl , wird durch Chlor in Quecksilberchlorid, HgCl_2 , verwandelt: $\text{HgCl} + \text{Cl} = \text{HgCl}_2$.

Das einwertige Quecksilber geht in zweiwertiges über.

Eisenchlorür, FeCl_2 , wird durch Chlor in Eisenchlorid, FeCl_3 , verwandelt: $\text{FeCl}_2 + \text{Cl} = \text{FeCl}_3$.

Das zweiwertige Eisen geht in dreiwertiges über.

Auch diese Vorgänge sind Oxydationen.

Bei der Bildung der Ammoniumsalze geht der dreiwertige Stickstoff in den fünfwertigen über, z. B. $\text{NH}_3 + \text{ClH} = \text{NH}_4\text{Cl}$. Dieser Vorgang ist keine Oxydation, weil die beiden aufgenommenen Elemente H und Cl entgegengesetzt wirken und sich in ihrer Wirkung aufheben.

Im Gegensatz zu einer Oxydation steht die Reduktion.

Unter Reduktion im eigentlichen Sinne verstehen wir die durch Sauerstoffentziehung bewirkte Veränderung der Stoffe.

Einer Sauerstoffentziehung gleich ist eine Zufuhr von Wasserstoff.

Beispiele:

Schwefeldioxyd, SO_2 , läßt sich durch Entziehung des Sauerstoffs zu Schwefel reduzieren: $\text{SO}_2 - 2\text{O} = \text{S}$. Der Schwefel läßt sich durch Wasserstoffzufuhr weiter zu Schwefelwasserstoff reduzieren: $\text{S} + 2\text{H} = \text{SH}_2$. Die Sauerstoffentziehung und auch die Zufuhr von Wasserstoff kann in vielen Fällen durch Wasserstoff bewirkt werden, besonders wenn er im Augenblicke des Freiwerdens, im *status nascendi* einwirken kann. Wie der Sauerstoff das eigentliche Oxydationsmittel, so ist der Wasserstoff das ausgeprägteste Reduktionsmittel. Es gibt aber außerdem noch zahlreiche Elemente und Verbindungen, welche anderen Verbindungen Sauerstoff entziehen können und deshalb reduzierend wirken.

Als Reduktion im weiteren Sinne bezeichnen wir auch den Übergang einer höheren Wertigkeitsstufe eines Elementes in eine niedere.

Z. B. Quecksilberchlorid, HgCl_2 , läßt sich durch Entziehung von Chlor zu Quecksilberchlorür, HgCl , reduzieren. Das zweiwertige Quecksilber geht bei einer Reduktion in einwertiges über.

Eisenchlorid, FeCl_3 , wird durch Entziehung von Chlor zu Eisenchlorür, FeCl_2 , reduziert: $\text{FeCl}_3 - \text{Cl} = \text{FeCl}_2$. Das dreiwertige Eisen geht dabei in zweiwertiges über.

Oxydation und Reduktion ergänzen sich gegenseitig. Wo eine Oxydation stattfindet, geht gleichzeitig eine Reduktion des Oxydationsmittels vor sich und umgekehrt.

Wird Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiert: $\text{SH}_2 + \text{O} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, so wird dabei der Sauerstoff zu Wasser reduziert, da er ja Wasserstoff aufnimmt.

Wird Eisenchlorid, FeCl_3 , durch Jodwasserstoff, JH , zu Eisenchlorür reduziert: $\text{FeCl}_3 + \text{JH} = \text{FeCl}_2 + \text{J} + \text{ClH}$, so wird der Jodwasserstoff zu Jod oxydiert, da ihm ja Wasserstoff entzogen wird.

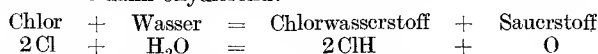
Häufig benützte Oxydationsmittel sind die folgenden:

1. Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) wirkt kräftig oxydierend, indem es in Wasser und in Sauerstoff zerfällt:



In ähnlicher Weise wirkt Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 .

2. Chlor (Cl) wirkt häufig in der Weise oxydierend, daß es Wasser zersetzt, mit dem Wasserstoff desselben Chlorwasserstoff (d. i. Salzsäure) bildet und Sauerstoff frei macht. Letzterer wirkt dann oxydierend:



Oder aber das Chlor entzieht einer Verbindung Wasserstoff, mit dem es dann Chlorwasserstoff bildet.

Brom wirkt in analoger Weise wie Chlor unter Bildung von Bromwasserstoff BrH ; auch das Jod hat oxydierende Eigenschaften, aber in schwächerem Maße wie Chlor und Brom. So wird durch Jod beispielsweise schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert; seine oxydierende Wirkung ist in der nämlichen Weise zu erklären wie diejenige des Chlors.

3. Salpetersäure (NO_3H) wirkt oxydierend, indem sie Sauerstoff abgibt und dabei selbst in niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs, meist Stickoxyd übergeht.

4. Königswasser, eine Mischung von 1 T. Salpetersäure und 3 T. Salzsäure, wirkt dadurch oxydierend, daß es Chlor bildet.

5. Chromsäure (CrO_3) gibt Sauerstoff ab und geht in Chromoxyd über; ebenso wirken die chromsauren Salze in saurer Lösung.

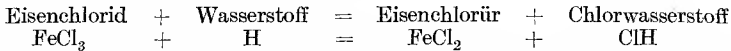
6. Kaliumpermanganat (MnO_4K) gibt Sauerstoff ab und gibt in schwefelsaurer Lösung Manganoxydsulfat und Kaliumsulfat.

Welches der angeführten Oxydationsmittel im einzelnen Falle anzuwenden ist, hängt von Umständen ab; im allgemeinen bedient man sich, wenn die Oxydationsprodukte nichtflüchtige Substanzen sind, z. B. bei der

Oxydation von Eisenoxydulsalzen zu Eisenoxydsalzen, der flüchtigen Oxydationsmittel, also der Salpetersäure, des Chlors oder des Broms, zur Oxydation solcher Körper, welche flüchtige Oxydationsprodukte liefern, z. B. bei der Oxydation zahlreicher organischer Substanzen (Alkohole, Aldehyde etc.), der nichtflüchtigen Oxydationsmittel, z. B. der Chromsäure und des Kaliumpermanganates. Bei richtiger Auswahl ist es möglich, Oxydationsmittel und Oxydationsprodukt schon auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit zu trennen.

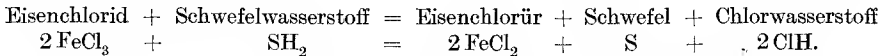
Unter den **Reduktionsmitteln** sind als hauptsächlichste die folgenden zu merken:

1. Der **Wasserstoff** (H), im *status nascendi*. Entwickelt man in einer Eisenoxydsalzlösung aus Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure Wasserstoff, so wird das Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz reduziert.



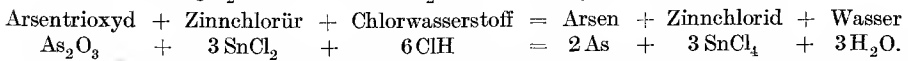
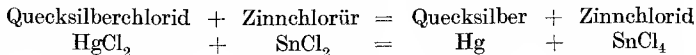
Diese Wirkung übt der Wasserstoff aber nur im Augenblicke des Entstehens (*status nascendi*) aus. Leiten wir durch eine Eisenchloridlösung Wasserstoff, so findet keinerlei Einwirkung statt.

2. Der **Schwefelwasserstoff** (SH₂) wirkt stark reduzierend unter Abscheidung von Schwefel.

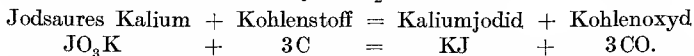


3. **Schwefeldioxyd** (SO₂) entzieht Sauerstoff unter Bildung von Schwefelsäure.

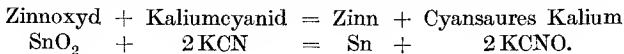
4. **Zinnchlorür** (SnCl₂) entzieht Chlor unter Bildung von Zinnchlorid. Sauerstoffhaltige Verbindungen werden bei Gegenwart von Salzsäure reduziert.



5. **Kohlenstoff** (C), eines der wichtigsten Reduktionsmittel, entzieht namentlich bei höheren Temperaturen vielen Körpern (Oxyden) Sauerstoff und geht dabei selbst in Kohlenoxyd, CO, oder Kohlendioxyd, CO₂, über, z. B.



6. **Kaliumcyanid** (Cyankalium), KCN, entzieht beim Zusammenschmelzen mit den Oxyden der meisten Schwermetalle diesen den Sauerstoff und scheidet die Schwermetalle als solche ab. Das Cyankalium, KCN, geht dabei selbst in cyansaures Kalium, KCNO, über.



Anorganische Chemie.

I. Metalloide oder Nichtmetalle.

Wasserstoff.

Hydrogenium. H = 1,008.

Der Wasserstoff findet sich in freiem Zustande in der Natur nicht in großen Mengen. Freier Wasserstoff ist enthalten in den Darmgasen der Menschen und mancher Tiere. In Salzbergwerken ist er zuweilen in Höhlen eingeschlossen. Das sogenannte Knistersalz von Wieliczka enthält ebenfalls Wasserstoff eingeschlossen, ebenso findet er sich zuweilen auch in Meteorsteinen. In Verbindungen dagegen ist er eines der am häufigsten vorkommenden Elemente. Er ist ein Bestandteil des Wassers, welches eine Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs darstellt, und weil der Wasserstoff bei der Vereinigung mit Sauerstoff Wasser gibt, hat man ihn auch mit dem Namen *Hydrogenium* bezeichnet. Der Name ist abgeleitet vom Griechischen ὕδωρ (hydor), Wasser, und γέννᾶω (gennao), ich erzeuge, also „Wasser-erzeuger“.

Der Wasserstoff ist ferner ein Bestandteil fast aller pflanzlichen und tierischen, sowie künstlich dargestellten organischen Stoffe. Von anorganischen Verbindungen enthalten besonders die Säuren und die eigentlichen Basen Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde schon im 16. Jahrhundert von *Paracelsus* beobachtet, aber erst 1766 von *Cavendish* näher studiert.

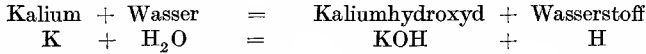
Von den mannigfachen Methoden seiner Darstellung sollen die folgenden hier erwähnt werden:

1. Durch Zersetzung des Wassers mittels der Leichtmetalle, Kalium, Natrium u. s. w.

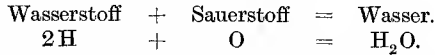
Wirft man ein kleines, etwa erbsengroßes Stückchen metallisches Kalium auf Wasser, so gerät dieses Metall, welches auf Wasser schwimmt, in stürmische Bewegung, zugleich tritt eine violette Feuererscheinung ein. Schließlich explodiert das kugelig gewordene Kaliummetall mit lautem Knall. — Dem Kalium ähnlich wirkt Natrium; indessen kommt es bei diesem nur dann zur Entzündung, wenn man die Bewegung des schwimmenden Natriumstückchens hemmt, also z. B. durch Anhalten mit einem Löffel, oder dadurch, daß man das Natrium auf einer Filtrierpapierunterlage schwimmen läßt*).

*) Diese Versuche sind mit Vorsicht auszuführen, da man leicht durch umhergeschleuderte Kalium- oder Natriumstückchen beschädigt werden kann. Auch die dabei entwickelten Dämpfe sind schädlich und reizen die Schleimhäute der Atmungsorgane.

Die bei Anwendung von Natrium auftretende Flamme erscheint gelb gefärbt. Gleichgültig aber, ob man Kalium oder Natrium verwendet hatte, nach Beendigung des Versuches zeigt es sich, daß das vorher gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent sich verhaltende Wasser nunmehr rotes Lackmuspapier bläut, also jetzt einen Körper enthält, der vorher in demselben nicht enthalten war. Das Wasser wird durch Kalium oder Natrium zersetzt unter Entweichen von Wasserstoff und Bildung von Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd. Letztere bewirken die Blaufärbung des roten Lackmuspapieres.



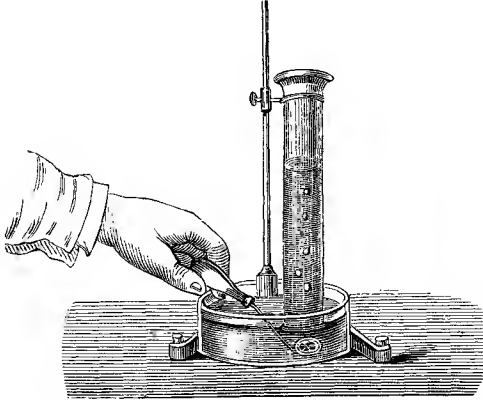
Die bei diesem Prozeß erzeugte Wärme ist so groß, daß der Wasserstoff entzündet wird und mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbrennt.



Gleichzeitig wird die eigentlich nicht leuchtende Wasserstofflamme durch Kaliumdämpfe violett, bezw. durch Natriumdämpfe gelb gefärbt.

Will man den gebildeten Wasserstoff sammeln, so drückt man ein kleines Stückchen Natrium (nicht Kalium!) mittels eines geeigneten Löffels unter die Öffnung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten Zylinders, wie bestehende Fig. 1 zeigt.

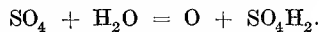
Fig. 1.



2. Durch Elektrolyse:

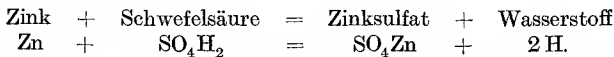
Leitet man durch Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, den elektrischen Strom, so wird am +Pol Sauerstoff, am —Pol Wasserstoff abgeschieden. Früher wurde angenommen, das Wasser werde hierbei einfach in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Es ist aber festgestellt, daß nicht das Wasser, sondern die zugesetzte Schwefelsäure zerlegt wird und zwar in die Ionen H_2 und SO_4 (siehe Anhang: Ionentheorie). Die SO_4 -Ionen geben mit Wasser unter

Sauerstoffentwicklung wieder Schwefelsäure, die dann von neuem wieder zerlegt wird.



Eine sehr geringe Menge Schwefelsäure genügt deshalb, um die Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom zu ermöglichen, reines Wasser wird dagegen durch den elektrischen Strom nicht zerlegt.

3. Am bequemsten erhält man den Wasserstoff durch Einwirkung mancher Metalle auf Säuren*):



In der Regel benützt man Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, indessen können auch andere Metalle, wie Eisen und Zinn, angewendet werden. (Fig. 2.)

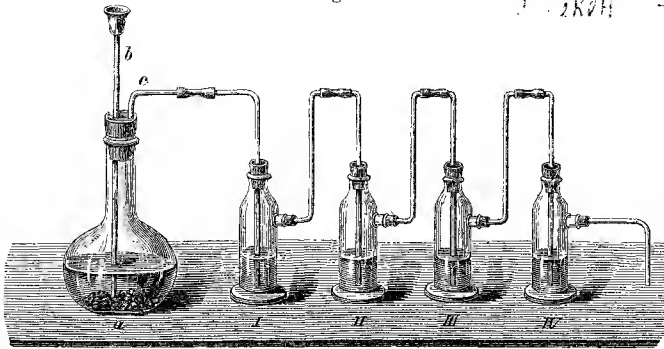
*) Enthalten die benützten Metalle oder die angewendeten Säuren, wie dies für die rohe Schwefelsäure und die rohe Salzsäure fast ausnahmslos zutrifft, Arsen, so wird außer Wasserstoff auch noch der ungeheuer giftige Arsenwasserstoff erzeugt. Man benütze daher für die Entwicklung des Wasserstoffes reine Säuren oder beobachte die erforderliche Vorsicht.

Ein Kolben a wird mit Zinkstücken beschickt, darauf mit einem zweifach durchbohrten Stopfen geschlossen. Die eine Durchbohrung enthält eine bis an den Boden des Kolbens reichende Trichterröhre b, die andere das Gasabzugsrohr c, welches eben nur in den Hals hineinreicht. Gießt man nun durch die Trichterröhre verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung. Waren die angewendeten Materialien rein, so ist der erhaltene Wasserstoff ebenfalls rein. Im anderen Falle enthält er aus dem Zink oder aus der benützten Säure herstammende Verunreinigungen. Um einen solchen Wasserstoff zu reinigen, leitet man ihn durch ein System von Waschflaschen. (Fig. 2).

Es werden zurückgehalten in Waschflasche I: Schwefelwasserstoff; in Flasche II: Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff; in Flasche III: schweflige Säure; in Flasche IV: Wasser. Auch durch Überleiten über entwässertes Calciumchlorid kann der Wasserstoff getrocknet werden.

Will man nicht vollkommen reinen Wasserstoff darstellen, so schaltet man nur eine mit Wasser beschickte Waschflasche ein.

Fig. 2.



Die Waschflaschen
enthalten:

Blei-
nitrat.

Silber-
sulfat.

Kali-
lauge.

Schwefel-
säure.

4. Große Mengen Wasserstoff werden als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Darstellung von Natronlauge aus Natriumchlorid gewonnen. Das Natriumchlorid wird durch den elektrischen Strom in die beiden Ionen Na und Cl zerlegt. Das frei gewordene Natrium aber gibt mit dem Wasser im Momente des Entstehens Natriumhydroxyd und Wasserstoff: $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$.

Der Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, 14,44mal leichter als atmosphärische Luft. Sein spezifisches Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen = 0,0693. — 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand = 0,08995 g*). Bei — 240° kann er durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck bei — 252° siedet. Die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegt bei — 234,5°. Man benützt ihn wegen seines geringen spezifischen Gewichtes zum Füllen von Luftballons. Gewöhnlich dient zum Füllen der Luftballons allerdings

*) Das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand (also 0,08995 g, in runder Zahl 0,09 g) wird „Kritith“ (von κριθῆ [krithe] das Gerstenkorn) genannt.

Leuchtgas, weil es billiger und leichter zu beschaffen ist, wenn es auch schwerer und deshalb nicht so tragfähig ist als Wasserstoff.

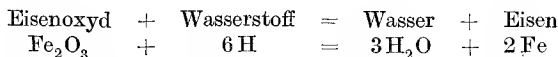
Entzündet verbrennt der Wasserstoff mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser, indem er sich mit Sauerstoff verbindet.



Man kann die Bildung von Wasser beim Verbrennen von Wasserstoff leicht nachweisen, indem man aus einer feinen Öffnung ausströmenden Wasserstoff, den man aus verdünnter Schwefelsäure mit Zink entwickelt und mit Chlorcalcium trocknet, anzündet und dicht über die Flamme eine kalte Glasplatte oder Porzellanschale hält. Dieselbe zeigt nach kurzer Zeit einen Beschlag von Wassertropfchen.

Beim Entzünden des Wasserstoffs ist Vorsicht geboten. Es sind nämlich Gemische von Wasserstoff mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft sehr explosiv. 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff bilden das sogenannte Knallgas, und fast ebenso gefährlich ist ein Gemisch von Wasserstoff mit Luft. Man entzünde den Wasserstoff niemals, ohne sich zu überzeugen, ob noch ein explosives Gasgemisch entweicht. Zur Prüfung stülpt man über die Öffnung des Rohres ein Reagensglas und bringt dasselbe nach einiger Zeit mit der nach unten gehaltenen Öffnung an eine Flamme. Ruhiges, fast lautloses Abbrennen zeigt an, daß reiner Wasserstoff entströmt. Ist das Gas noch explosiv, so entsteht beim Anzünden der Probe ein scharfer pfeifender Ton. Die Prüfung ist so oft zu wiederholen, bis ein ruhiges Abbrennen stattfindet. Erst dann kann der Wasserstoff ohne Gefahr angezündet werden. Zur weiteren Vorsicht kann man auch noch den Apparat mit einem Tuche bedecken.

In chemischer Hinsicht ist der Wasserstoff ein energisches Reduktionsmittel. Die Reduktionswirkung kommt dadurch zu stande, daß der Wasserstoff die Neigung hat, Verbindungen Sauerstoff zu entziehen, um mit diesem Wasser zu bilden. In der Hitze reduziert er die meisten Metalloxyde zu Metallen. So wird z. B. das *Ferrum Hydrogenio reductum* dargestellt durch Überleiten von trockenem Wasserstoffgas über Eisenoxyd bei Rotglut.



Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt er auf viele Körper reduzierend, namentlich im *status nascendi* (s. S. 14). So wird von Wasserstoff im *status nascendi* Salpetersäure zu salpetriger Säure, ja sogar bis zu Ammoniak reduziert, Arsenoxyde werden in Arsenwasserstoff verwandelt; schweflige Säure wird in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Anwendung des Wasserstoffs: Als Reduktionsmittel, zum Füllen von Luftballons und zur Erzeugung hoher Temperaturen im Knallgasgebläse, zum Bleilöten (Bleikammern der Schwefelsäurefabriken), zu letzteren Zwecken verwendet man komprimierten Wasserstoff, der in Stahlzylindern (sogenannten Bomben) unter einem Druck von 100 Atmosphären komprimiert (aber nicht verflüssigt) in den Handel kommt.

Die Halogene.

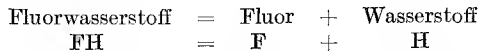
Unter diesem Namen werden vier Elemente, Fluor, Chlor, Brom, Jod zusammengefaßt. Die Benennung „Halogene“ ist abgeleitet vom Griechischen, von ἅλς (hals) Salz, und γέννω (gennao) ich erzeuge, also „Salzbildner“, weil diese Elemente durch direkte Vereinigung mit Metallen Salze erzeugen.

Fluor.

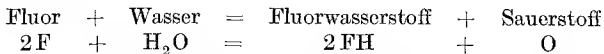
Fluorum. F = 19.

Dieses Element ist in freiem Zustande auf der Erde nicht vorhanden. In gebundenem Zustande kommt es häufig als Calciumfluorid, CaF_2 (Fluorcalcium, Flußspat), und als Kryolith, $\text{AlF}_3 + 3 \text{NaF}$ (Aluminium-Natriumfluorid), auf Grönland vor. Kleine Mengen von Calciumfluorid kommen in vielen Pflanzen vor und können in deren Aschen nachgewiesen werden. Mit den Pflanzen gelangt das Fluor in den tierischen Organismus, in das Blut, die Milch, die Knochen. Der Schmelz der Zähne enthält Calciumfluorid, welches durch die Nahrung von dem Organismus aufgenommen und zur Zahnbildung verwendet wird.

Das freie Fluor ist 1886 von *Moissan* durch Elektrolyse wasserfreier Fluorwasserstoffsäure mit Hilfe eines aus Flußspat hergestellten Apparates dargestellt worden.



Das Fluor ist ein ungemein verbindungsfähiges Element: Mit Wasserstoff vereinigt es sich schon im Dunklen zu Fluorwasserstoff, $\text{F} + \text{H} = \text{FH}$, auf Wasser wirkt es ein unter Bildung von Fluorwasserstoff und Abscheidung von Sauerstoff.



Es ist ein hellgelbes, unangenehm riechendes, im Geruche an unterchlorige Säure erinnerndes Gas. Es wirkt ähnlich wie Chlor auf Wasserstoff enthaltende Körper oxydierend ein, nur viel heftiger. Die meisten wasserstoffhaltigen organischen Verbindungen werden von Fluor zersetzt.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Fluor sind bis jetzt nicht bekannt.

Chlor.

Chlorum. Cl = 35,45.

Das Chlor wurde 1774 von *Scheele* entdeckt, als Element aber erst 1810 von *Davy* erkannt. Ersterer hielt es für das Oxyd eines Elementes *Murium*; aus diesem Grunde findet sich in älteren Arzneibüchern für *Aqua*

Chlori noch der Name *Aqua oxymuriatica*. Der Name Chlor wurde diesem Körper seiner gelblichgrünen Farbe wegen beigelegt (von $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$, chloros, gelblichgrün).

Im freien Zustande kommt das Chlor in der Natur nicht vor, in Verbindungen mit Metallen dagegen findet es sich häufig. Die verbreitetste, das Natriumchlorid oder Kochsalz, NaCl , bildet einen normalen Bestandteil des Meerwassers und kommt außerdem an vielen Orten in mächtigen Lagern als Steinsalz vor, besonders in Mitteleuropa (Provinz Sachsen, Hannover, Herzogtum Braunschweig, Anhalt). Ferner in Wieliczka in Galizien und an anderen Orten. Auch einige natürliche Quellen (Solon) enthalten größere Mengen von Kochsalz, z. B. die von Salzkammergut, Halle, Hohensalza etc. Meerwasser enthält durchschnittlich 3 Proz. Natriumchlorid.

Chlorkalium, KCl (Sylvin), ferner Chlorkalium + Chlormagnesium, $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (Carnallit), finden sich in mächtigen Lagern in Mitteleuropa und bilden einen wesentlichen Anteil der Kalisalzlager, die man früher als Staßfurter Abraumsalze bezeichnete.

Die Darstellung des Chlors geschieht fast immer dadurch, daß Salzsäure, ClH , mit leicht Sauerstoff abgebenden Agentien zusammengebracht wird. Dabei bildet der abgegebene Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser, während das Chlor frei wird.

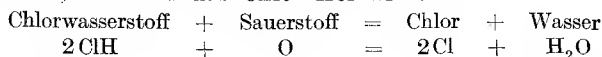
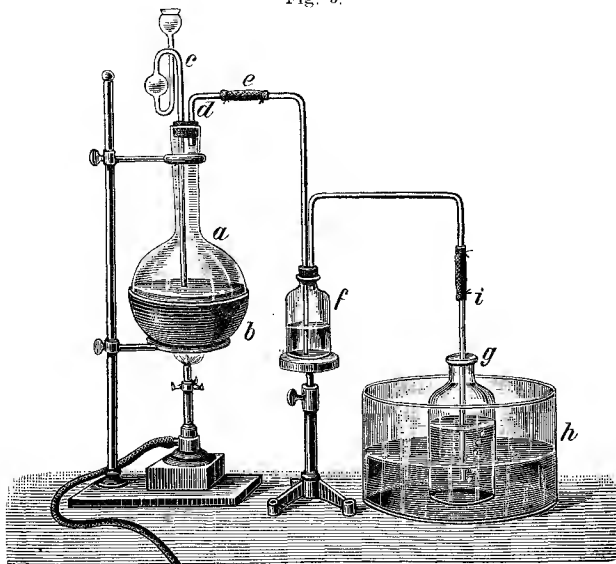


Fig. 3.



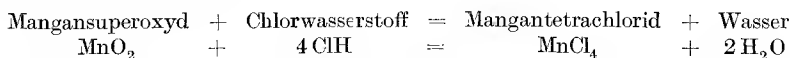
Solche leicht Sauerstoff abgebende Körper sind z. B. Mangansuperoxyd, MnO_2 , Kaliumdichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, Kaliumchlorat, ClO_3K , und andere.

Darstellung des Chlors.

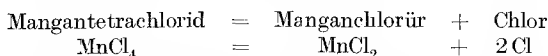
1. Aus Mangansuperoxyd und Salzsäure. (Bequemste Methode.) [Fig. 3.] In einen geeigneten Kolben a bringt man Braunstein in haselnußgroßen Stücken und setzt einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen auf, durch dessen eine Bohrung ein langes Trichterrohr c (Weltersche Sicherheitsröhre) geht, während die andere Bohrung das kurze Gasableitungsrohr d enthält, welches bei e mit der Waschflasche f, die zur Hälfte mit destilliertem Wasser angefüllt ist, in Verbindung gebracht ist. Durch das

Rohr i kann das gewaschene Chlorgas in die mit Wasser gefüllte Vorlage g geleitet werden. Letztere steht in einer weiten mit Wasser gefüllten Schale h. — Man gießt nun durch das Trichterrohr so viel rohe Salzsäure in den Kolben, daß der Braunstein gerade noch aus der Flüssigkeit herausragt. Den gefüllten Apparat stellt man auf ein Sand- oder Wasserbad b und heizt dasselbe an. — In der Kälte findet nur Lösung des Mangansuperoxyds statt, die Chlorentwicklung beginnt erst beim Erwärmen. Sobald dieselbe reichlich, aber ruhig vor sich geht, kann das Feuer gemäßigt oder ganz entfernt werden. Wird die Chlorentwicklung allmählich träger, so verstärkt man das Feuer wieder etwas.

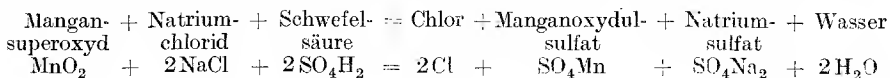
Die Reaktion verläuft in zwei Phasen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Braunstein in der Salzsäure auf unter Bildung von Mangantetrachlorid und Wasser.



Das Mangantetrachlorid zerfällt beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor.

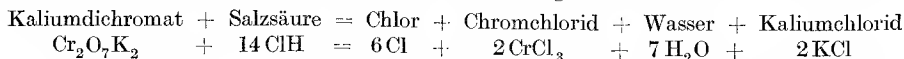


2. Aus Mangansuperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure. In dem eben beschriebenen Apparat (Fig. 3) wird eine Mischung von 5 T. Braunstein und 4 T. Kochsalz mit 12 T. konzentrierter Schwefelsäure, die mit 6 T. Wasser verdünnt ist, erhitzt. Es erfolgt eine sehr ruhige und gleichmäßige Entwicklung von Chlorgas. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



Auch in diesem Falle erfolgt die Bildung des Chlors durch die Einwirkung des Mangansuperoxyds auf die von der Schwefelsäure aus dem Kochsalz in Freiheit gesetzte Salzsäure. Man beachte, daß das in die Gleichung eingesetzte Kochsalz sein gesamtes Chlor abgibt. (Wichtig für die Gewinnung von Brom und Jod.)

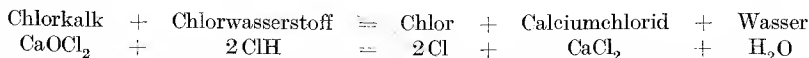
3. Aus Kaliumdichromat und Salzsäure. In dem nämlichen Apparat (Fig. 3) werden 60 T. Kaliumdichromat (*Kalium dichromicum*) mit 330 T. roher Salzsäure erhitzt. Die Entwicklung des Chlors nach dieser Methode ist ebenfalls eine ruhige und ausgiebige; sie erfolgt nach der Gleichung:



4. Aus Kaliumchlorat mit Salzsäure. In gewissen Fällen werden diese beiden Substanzen mit Vorteil zur Chlorentwicklung benützt, z. B. in der Analyse zu Oxydationsprozessen oder zum Zerstören von organischen Substanzen (Leichen teilen) bei toxicologischen Untersuchungen.

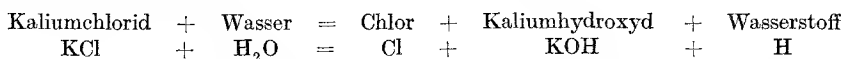


5. Um gasförmiges Chlor stets zur Hand zu haben, zersetzt man im Kippschen Apparate (s. Schwefelwasserstoff) aus Chlorkalk und Gips geformte Würfel durch Salzsäure.



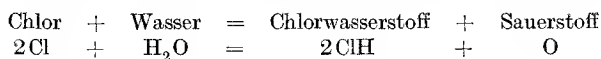
6. Elektrolytisch. In großem Maßstabe wird Chlor gegenwärtig gewonnen bei der Zersetzung des Kaliumchlorids (oder Natriumchlorids) durch den elektrischen

Strom. Man erhält einerseits Kaliumhydroxyd (oder Natriumhydroxyd) und Wasserstoff, anderseits freies Chlor.



Das Chlor ist ein gelblichgrünes Gas von erstickendem Geruche und giftigen Eigenschaften. Besonders schädlich wirkt es auf die Schleimhäute der Atmungsorgane. Man hat sich daher sorgfältig vor dem Einatmen von Chlorgas zu hüten! Gegenmittel gegen Chlor ist nicht, wie meist angenommen wird, Ammoniak, sondern Alkohol. Entweder trinkt man denselben als Likör, oder aber man atmet Alkoholdämpfe ein, indem man sich ein mit Alkohol getränktes Tuch vor den Mund hält. — Das spezifische Gewicht des Chlors ist, auf Luft = 1 bezogen, = 2,45. Durch Druck und Kälte (4 Atmosphären bei 0°) kann das Chlor zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichtet werden (flüssiges Chlor), welches bei -102° zu einer gelben kristallinischen Masse erstarrt. — Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser ist von der Temperatur des letzteren abhängig. Wasser von $+15^\circ$ vermag etwa 2 Volumen Chlorgas zu lösen, Wasser von $+10^\circ$ nimmt etwa 3 Volumen Chlorgas auf. Bei Temperaturen in der Nähe von 0° vereinigt sich das Chlor mit Wasser zu einer kristallisierenden Verbindung, Chlorhydrat, welche die Zusammensetzung $2\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O}$ besitzt, bei $+10^\circ$ aber wieder in Chlor und Wasser zerfällt. Hierauf ist bei der Bereitung des Chlorwassers in der kalten Jahreszeit wohl zu achten; es muß alsdann das vorgelegte Wasser durch Erwärmen auf $+10^\circ$ gehalten werden, weil es sonst zur Bildung von festem Chlorhydrat kommen kann, welches das Glasrohr, durch das das Chlor in das Wasser geleitet wird, sehr leicht verstopft.

In chemischer Beziehung ist das Chlor sehr reaktionsfähig. Es ist z. B. ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Seine oxydierende Wirkung beruht darauf, daß es große Neigung hat, sich mit Wasserstoff zu verbinden, dem es wasserstoffhaltige Verbindungen entzieht. Wasser wird durch Chlor, namentlich im direkten Licht, nach folgender Gleichung zerlegt.



Mit den Metallen vereinigt sich das Chlor direkt zu Salzen, die als Chloride bezeichnet werden. Da das Chlor auch mit Quecksilber sich sehr leicht verbindet, so kann es nicht wie andere Gase über Quecksilber aufgefangen und aufbewahrt werden. Chlor zerstört organische Substanzen, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Auf Entziehung von Wasserstoff durch Chlor (also Oxydation) ist zurückzuführen das Bleichen der Pflanzenfarbstoffe (z. B. Lackmus, Indigo) durch Chlor. Auf diesen Wirkungen des Chlors organischen Körpern gegenüber beruht die Anwendung des Chlors und seiner Präparate zu Desinfektionszwecken und in der Bleicherei. Durch das Chlor werden Mikroorganismen getötet und färbende Substanzen zerstört.

In den Handel gelangt flüssiges Chlor in Stahlflaschen (Bomben). Dies ist aus dem Grunde möglich, weil Eisen nicht durch trockenes Chlor, sondern nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit angegriffen wird.

Reaktionen des freien Chlors. Es macht aus Kaliumjodid Jod frei, bläut daher Kaliumjodidstärkelösung. — Es entfärbt Indigolösung schon in der Kälte.

Aqua chlorata, Chlorwasser, Liqueur Chlorig. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch eine wäßrige Auflösung des Chlorgases von bestimmtem Gehalte aufgenommen. Man gewinnt sie durch Einleiten von reinem, gewaschenem Chlorgas in destilliertes Wasser bis zur Sättigung des letzteren (Fig. 3). Wesentlich für die Erlangung eines guten Chlorwassers ist, daß das Chlorgas, bevor es zur Absorption gelangt, in einer Waschflasche durch Wasser gewaschen wird, um etwa übergegangene Salzsäure zurückzuhalten, und daß das mit Chlor zu sättigende Wasser eine geeignete Temperatur besitzt. Am vorteilhaftesten ist Wasser von $+10^{\circ}$. Bei höheren Temperaturen wird vom Wasser zu wenig Chlor gelöst. Bei niedrigerer Temperatur erfolgt leicht Ausscheidung des in grünlichen Kristallen kristallisierenden Chlorhydrates, $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, welches durch Verstopfung der Leitungsröhren zu allerlei Unbequemlichkeiten Veranlassung gibt. — Daß die Sättigung des vorgelegten Wassers mit Chlor erfolgt ist, erkennt man daran, daß, wenn man das betreffende Gefäß mit der Hand verschließt und umschüttelt, diese einen Druck nach außen erfährt, nicht aber von der Flasche angesogen wird.

Da, wie schon erwähnt wurde, das Wasser durch Chlor im direkten Lichte zersetzt wird unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff, so ist das Chlorwasser vor Licht geschützt aufzubewahren. Gutes Chlorwasser muß blaues oder rotes Lackmuspapier, welches man in dasselbe eintaucht, sofort bleichen und in 1000 Gewichtsteilen nicht weniger als 4 Gewichtsteile Chlor, d. h. 0,4 Proz. Chlor enthalten.

Über die Gehaltsprüfung des Chlorwassers s. Maßanalyse.

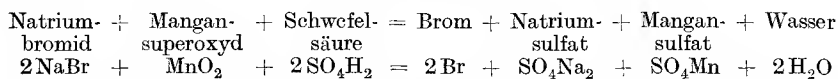
Brom.

Bromum. Br = 79,96. 159,92 LABV

Das Brom wurde 1826 von *Balard* entdeckt, der ihm auch seinen Namen (von $\beta\rho\omega\mu\varsigma$, bromos, Gestank) gab. Im freien Zustande kommt es in der Natur nicht vor; in der Regel ist es an Kalium, Natrium und Magnesium gebunden. In dieser Form bildet es einen normalen Bestandteil des Meerwassers; 16 Liter desselben enthalten etwa 1 g Brom. Ferner kommt es in vielen Salzquellen und Solen vor, z. B. in Kreuznach, Kissingen, Friedrichshall. Die Hauptquelle für das Brom sind die Kalisalz-lager in Mittel- und Norddeutschland (Provinz Sachsen, Hannover, Herzogtum Anhalt, Braunschweig). Die Chlorkaliumfabriken, die mit den Kali-

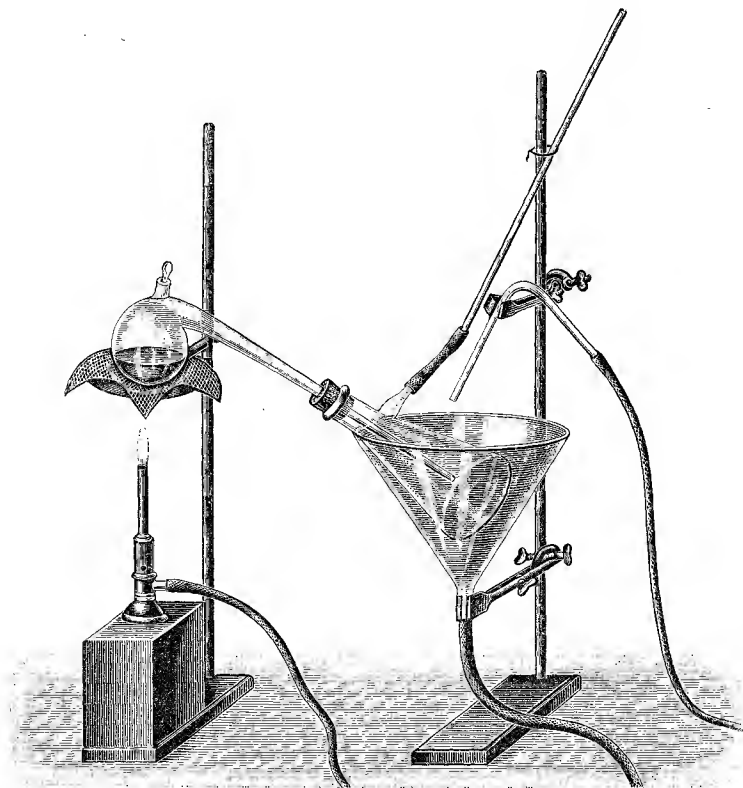
salzbergwerken verbunden sind, versorgen fast alle Länder mit Brom. Neuerdings wird Brom auch in Amerika gewonnen.

Die Bromsalze finden sich ihrer leichten Löslichkeit wegen in den letzten Mutterlaugen angereichert, welche man bei der Verarbeitung der Kalisalze erhält. Zur Gewinnung des Broms werden die Mutterlaugen zur Trockne eingedampft, und der erhaltene Salzurückstand wird mit Mangansuperoxyd (Braunstein) und Schwefelsäure destilliert.



Das hierbei dampfförmig entweichende Brom wird in abgekühlten Tonvorlagen verdichtet und aufgefangen. Es ist stets noch mit beträchtlichen Mengen von Chlor verunreinigt, das sich bei der Destillation gleichfalls bilden mußte, weil die Mutterlaugen

Fig. 4.



stets noch Chlorverbindungen enthalten. Um es von dem beigemengten Chlor zu befreien, wird es einer nochmaligen Rektifikation unterworfen, wobei Kaliumbromid zugesetzt wird. Auch durch Elektrolyse läßt sich das Brom aus den Mutterlaugen gewinnen.

Versuch. 10 g Kaliumbromid werden zerrieben und mit 10 g gepulvertem Mangansuperoxyd (Braunstein) gemischt. Das Gemenge bringe man in eine geräumige tubulierte, mit Glasstopfen zu verschließende Retorte, gieße 200 ccm verdünnte Schwefelsäure auf, schüttle tüchtig um und erwärme. Die sich entwickelnden Bromdämpfe kondensiere man in der Vorlage durch gute Kühlung. **Vorsicht!** Man nehme den Versuch unter einem Abzuge oder im Freien vor! (Fig. 4.)

Das Brom ist eine rotbraune Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bei $15^{\circ} = 2,99$ (nach dem Arzneibuch 2,9—3,0) ist. Im wasserfreien Zustande erstarrt es bei -24° , wasserhaltiges Brom wird schon bei -7° fest. Es siedet bei 63° , doch verdampft es schon bei mittleren Temperaturen recht beträchtlich. Der Bromdampf ist gelbroth und besitzt giftige und zerstörende Eigenschaften wie das Chlor. — 1 T. Brom löst sich in 33 T. Wasser von 15° auf (Bromwasser). Bei Gegenwart von Bromwasserstoff oder Kaliumbromid oder Natriumbromid ist die Löslichkeit des Broms in Wasser sehr viel erheblicher. Eine 0,5prozentige wäßrige Bromlösung wird bisweilen unter dem Namen *Aqua bromata* verordnet.

In Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, Chloroform löst es mit dunkelrotgelber Farbe auf.

In seinen chemischen Eigenschaften steht das Brom dem Chlor sehr nahe. Es ist gleichfalls ein Oxydationsmittel, wirkt aber nicht ganz so kräftig wie Chlor.

Das Brom wird in der Analyse als Oxydationsmittel benützt; in der chemischen Technik dient es zur Darstellung der Brompräparate. Außerdem wird es als kräftiges Desinfektionsmittel angewendet. Besonders zu empfehlen ist für diese Zwecke das handliche *Bromum solidificatum*, welches aus Kieselgur (Infusorienerde) gepreßte und mit Brom getränkte Stängelchen darstellt. Die Aufbewahrung des Broms geschieht in Glasstopfenflaschen mit Überfangglocke, welche zweckmäßig in Wasser gestellt werden.

Reaktionen des freien Broms. Brom macht aus Kaliumjodid Jod frei, es färbt also Kaliumjodidstärkelösung blau. — Stärkelösung an sich wird durch Brom orange gefärbt. — Von Schwefelkohlenstoff oder von Chloroform wird Brom mit rotgelber Farbe gelöst.

Prüfung. Es sei völlig flüchtig. — In überschüssiger Natronlauge soll sich Brom zu einer klaren Flüssigkeit auflösen. — Abscheidung öligler Tropfen würde eine Verunreinigung durch Bromkohlenstoff oder Bromoform anzeigen. — Wird eine wäßrige Bromlösung (1 : 30) mit Eisenpulver bis zur Entfärbung geschüttelt und das Filtrat davon unter Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid mit Stärkelösung versetzt, so soll eine Blaufärbung nicht auftreten. — Würde Jod anzeigen. — Es bildet sich, wenn Jod vorhanden, Eisenjodür, welches durch Eisenchlorid zersetzt wird unter Jodabscheidung, während das gebildete Eisenbromür durch Eisenchlorid nicht zersetzt wird. Jod erzeugt mit Stärkelösung die charakteristische blaue Jodstärke.

Jod.

Jodum. $J = 126,97$.

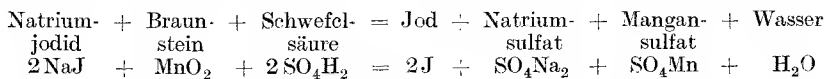
Dieses Element wurde 1812 von *Courtois*, einem französischen Seifensieder, in der Mutterlauge von Soda aufgefunden, die aus der Asche von Seepflanzen gewonnen war. Wegen der violetten Farbe seines Dampfes erhielt es den Namen Jod (ἰώδης [iodes] veilchenartig). Der eigentliche Entdecker des Jods ist nicht *Courtois*, sondern *Desormes* und *Clement*, die den von *Courtois*

bei der Sodafabrikation beobachteten Stoff untersuchten und als neues Element erkannten.

Auch das Jod kommt in der Natur nicht frei*), sondern lediglich an Metalle gebunden vor. Die Metallverbindungen, die Jodide, sind ziemlich verbreitet, kommen aber nirgends in größerer Menge vor. So finden sich Jodide in manchen Salzquellen und Salzlagern, z. B. in den Quellen von Aachen, Sooden, Weilbach, Tölz, Elster. Außerdem sind sie ein regelmäßiger Bestandteil des Meerwassers; 300 Liter desselben enthalten 1 g Jod. Von physiologischem Interesse ist das Vorkommen des Jods (als Thyrojodin) in der Schilddrüse. 1 g frischer Schilddrüse enthält 0,2—0,5 mg Jod. Die Gewinnung des Jods direkt aus dem Meerwasser würde auf erhebliche technische Schwierigkeiten stoßen. Indessen hat ein besonderer Umstand sie wenigstens indirekt möglich gemacht.

Die im Meere lebenden Tiere und Pflanzen, namentlich einige zur Familie der Fucaceen gehörige Algen, halten in ihrem Organismus Jod zurück und reichern es so an, daß z. B. 1000 T. solcher Fucaceen oder Tange in trockenem Zustande 3—4 T. Jod enthalten. Diese Tange bilden nun das Ausgangsmaterial zur Jodbereitung in Europa, sowie in Japan.

Die Asche der Tange, in Großbritannien *Kelp*, in der Normandie *Varech* genannt, wird mit Wasser ausgelaugt. Man läßt die Salze, welche kein Jod enthalten, besonders Soda und Natriumchlorid, möglichst herauskristallisieren, dampft die vorzugsweise Natriumjodid enthaltenden Mutterlaugen ein und destilliert den trockenen Rückstand mit Braunstein und Schwefelsäure.



Das so erhaltene Produkt kommt als *Jodum anglicum* in den Handel. Es bildet ein feines Kristallmehl, darf jedoch, weil es bis zu 40 Proz. Verunreinigungen enthält, zum pharmazeutischen Gebrauche nicht verwendet werden. Aus dem *Jodum anglicum* wird fabrikmäßig durch nochmalige sehr sorgfältige Sublimation das *Jodum resublimatum* gewonnen.

Das meiste Jod wird heute aus den Mutterlaugen gewonnen, die sich bei der Verarbeitung des Chilisalpeters (s. d.) in Südamerika ergeben. Die Mutterlaugen enthalten das Jod in Form von jodsaurcm Natrium. Zur Gewinnung des Jods werden die Mutterlaugen mit Schwefeldioxyd behandelt, wobei infolge Reduktion der Jodsäure Jodwasserstoff entsteht. Darauf wird Kupfersulfat und Eisenvitriol hinzugefügt, wobei ein Niederschlag von Kupferjodür, CuJ (oder Cu_2J_2), entsteht. Aus dem Kupferjodür kann dann das freie Jod durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten werden.

Versuch. Man mischt durch Zerreiben 1 g Kaliumjodid mit 1 g Kaliumdichromat

*) Spuren von freiem Jod sollen in einer Mineralquelle (Woodhall Spa bei Lincoln, Vereinigte Staaten) enthalten sein.

und erhitzt diese Mischung in einem passenden Kölbchen oder Probierglase. Das in Freiheit gesetzte Jod bildet zunächst einen violetten Dampf und setzt sich an die kälteren Teile des Glases in Form tafelförmiger Kristalle an.

Sehr reines chlorfreies Jod gewinnt man, indem man das officinelle Jod mit Kaliumjodid verreibt und dann dieses Gemisch sehr sorgfältig sublimiert. Am besten schüttet man die Mischung in eine Porzellanschale und setzt auf diese einen Trichter umgekehrt auf. Das im Jod als Chlorjod enthaltene Chlor bildet Kaliumchlorid und wird so zurückgehalten. $JCl + KJ = KCl + 2J$.

Das Jod bildet stahlgraue rhombische Tafeln mit starkem Metallglanz. Das spezifische Gewicht ist = 4,95. Beim Erhitzen schmilzt das Jod bei 116° und verwandelt sich bei 183° in schweren, violetten Joddampf, den einzuatmen man vermeiden muß. Aber auch schon bei mittleren Temperaturen ist das Jod etwas flüchtig und zeigt deshalb auch einen sehr ausgeprägten Geruch. — In Wasser ist es nur wenig löslich (1:5500), leicht dagegen, und zwar mit brauner Farbe, in einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid (überhaupt von Alkalijodiden). In Alkohol löst es sich mit brauner Farbe (*Tinctura Jodi*), in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Färbung, in Benzol mit purpurroter Färbung auf.

In chemischer Beziehung steht das Jod dem Chlor und Brom sehr nahe, seine chemische Energie ist jedoch geringer als die der vorgenannten beiden Elemente. Daher wird das Jod aus seinen Metallverbindungen sowohl durch Chlor als auch durch Brom in Freiheit gesetzt. Eisenchlorid setzt aus Jodiden Jod, nicht aber aus Bromiden Brom in Freiheit.

Reaktionen auf Jod. Es löst sich mit violetter Farbe in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff; es färbt schon in sehr geringen Mengen Stärkelösung intensiv blau; die Blaufärbung verschwindet in der Hitze und tritt beim Erkalten wieder auf. — Durch Natriumthiosulfat werden Jodlösungen entfärbt, das Jod wird zu Natriumjodid gebunden und die Reaktionen des freien Jods, z. B. die Blaufärbung von Stärkelösung, verschwinden.

Prüfung. Es sei in der Wärme völlig flüchtig (mineralische Verunreinigungen). — Man schüttle 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 ccm Wasser und filtriere. Das Filtrat wird in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte wird mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure bis zur Entfärbung, dann mit einem Körnchen Ferrosulfat, einem Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt und schwach angewärmt. Beim Zusatz von überschüssiger Salzsäure soll Blaufärbung nicht eintreten. Dieselbe rührt von Berlinerblau her und zeigt die Anwesenheit von Jodcyan, JCN , an. $JCN + 2KOH = KCN + JOK$. Über die Überführung des Kaliumcyanides, KCN , in Berlinerblau vgl. Blutlaugensalze.

Die andere Hälfte des Filtrates liefert, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt und mit überschüssiger Silbernitratlösung ausgefällt, ein Filtrat, welches nach dem Übersättigen durch Salpetersäure nur eine Trübung, aber keinen Niederschlag gibt. Ein Niederschlag ($AgCl$) würde die Anwesenheit von Chlor (im Jod als Chlorjod zugegen) anzeigen. Silberjodid ist in Ammoniak so gut wie unlöslich, Silberchlorid ist darin leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt.

Über die Gehaltsbestimmung vgl. Maßanalyse.

Jodmonochlorid, JCl , entsteht durch Überleiten von trockenem Chlorgas über trockenes Jod. Dickliche, rotbraune Flüssigkeit von stechendem Geruch.

Jodtrichlorid, *Jodum trichloratum*, JCl_3 , entsteht durch Überleiten von trockenem Chlor im Überschuß über trockenes, schwach erwärmtes Jod: $J + 3Cl = JCl_3$.

Orangegelbe Nadeln vom spezifischen Gewicht 3,11. Durch Wasser wird das Jodtrichlorid zersetzt unter Bildung von Jodsäure und Chlorwasserstoff.

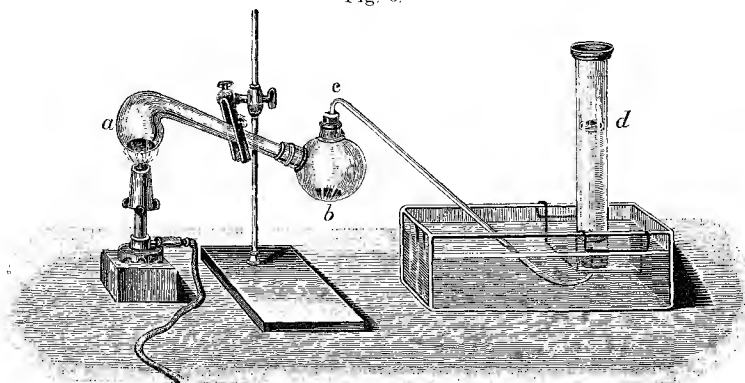
Sauerstoff.

Oxygenium. O = 16.

Der Sauerstoff findet sich auf der Erde im Vergleich zu allen anderen Elementen am weitesten verbreitet und auch in größter Menge. Etwa ein Drittel der Masse der Erde (das Wasser und die Atmosphäre eingeschlossen), besteht aus Sauerstoff. In freiem Zustande ist er ein Bestandteil der Luft, welche im wesentlichen aus 23 Gewichtsteilen Sauerstoff und 77 Gewichtsteilen Stickstoff besteht (21 Raumteile Sauerstoff und 79 Raumteile Stickstoff). In Verbindung mit Wasserstoff bildet der Sauerstoff das Wasser, welches aus 8 Gewichtsteilen Sauerstoff und 1 Gewichtsteil Wasserstoff besteht. Außerdem ist er ein Bestandteil sehr vieler organischer Verbindungen und der meisten Mineralien. Er wurde 1774 von *Priestley* und *Scheele* fast gleichzeitig entdeckt und von *Lavoisier* eingehend studiert. Der Name *Oxygenium* ist abgeleitet vom Griechischen ὀξύς (oxys) sauer und γέννᾳω (gennao) ich erzeuge, also Säureerzeuger, weil man früher annahm, daß der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandteil aller Säuren sei.

Seine Darstellung erfolgt durch Erhitzen leicht Sauerstoff abgebender Körper. Als solche sind anzusehen namentlich die Oxyde der edlen Metalle:

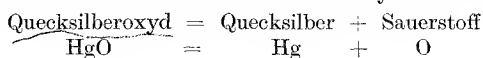
Fig. 5.



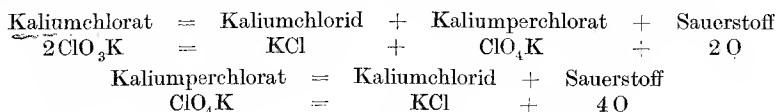
des Goldes, Silbers, Quecksilbers; ferner die sogenannten Superoxyde, wie Baryumsuperoxyd, BaO_2 , Mangansuperoxyd, MnO_2 , und Chromsäureanhydrid, CrO_3 .

1. Die einfachste und gefahrloseste Weise zur Darstellung des Sauerstoffes ist folgende:

Man erhitzt in einer Retorte *a* von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 5) rotes Quecksilberoxyd, HgO . Letzteres zerfällt dabei in metallisches Quecksilber, welches sich in den kälteren Teilen des Apparates, besonders in der Kugelvorlage *b* verdichtet, und in Sauerstoff, der durch das Rohr *c* entweicht und in dem Zylinder *d* aufgefangen wird.



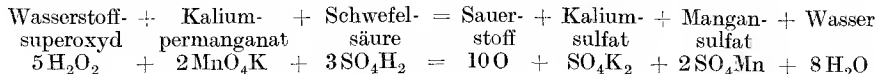
2. Die beste, wenn auch nicht gefahrloseste Methode ist diejenige durch Erhitzen von Kaliumchlorat, KClO_3 . — Eine gut gereinigte, trockene Retorte von schwer schmelzbarem Glase wird mit reinem kristallisiertem Kaliumchlorat (*Kalium chloricum*) beschießt und dann erhitzt. Sobald das Salz geschmolzen ist, beginnt die Sauerstoffentwicklung, und zwar verläuft der Prozeß in zwei Phasen:



2 Molekeln Kaliumchlorat geben zunächst 2 Atome Sauerstoff ab unter Bildung von Kaliumchlorid (KCl) und Kaliumperchlorat ClO_4K . Allmählich wird die Masse breiartig, ein Zeichen, daß die Überführung in Perchlorat vollendet ist. Erhitzt man nun weiter, so zerlegt sich das entstandene Perchlorat unter lebhafter Reaktion vollständig in Kaliumchlorid und Sauerstoff.

Um die Sauerstoffentwicklung gleichmäßig zu gestalten, mischt man dem Kaliumchlorat zweckmäßig etwas gepulverten Braunstein zu; man hat sich jedoch vorher davon zu überzeugen, daß derselbe keine Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelantimon, enthält, weil sonst Explosion eintritt.

3. Sehr bequem erhält man Sauerstoff, wenn man Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat aufeinander einwirken läßt.



In einen Kolben, der mit Schwefelsäure versetzte Kaliumpermanganatlösung enthält, läßt man durch einen Tropftrichter langsam Wasserstoffsuperoxydlösung (*Hydrogenium peroxydatum medicinale*) einfließen. Der durch das

Gasableitungsrohr entströmende Sauerstoff wird in geeigneter Weise aufgefangen. Auf diese Weise erhält man aus 100 g 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung und 6 g Kaliumpermanganat etwa $2\frac{1}{2}$ Liter Sauerstoff (Fig. 6).

4. Elektrolytische Darstellung. Leitet

man durch Wasser, welches mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, einen genügend starken elektrischen Strom, so scheidet sich am + Pole Sauerstoff, am — Pole Wasserstoff ab (vergl. S. 32).

Technisch im großen wird der Sauerstoff aus der Luft gewonnen und zwar auf chemischem Wege oder durch fraktionierte Destillation flüssiger Luft.

5. Aus der Luft mit Hilfe von Calciumplumbat. Erhitzt man ein Gemisch von Calciumkarbonat und Bleioxyd im Luftstrome, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zunächst Calciumplumbat (bleisaures Calcium).

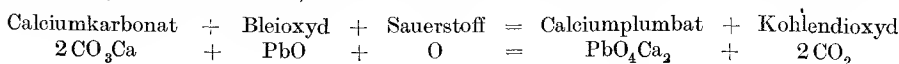
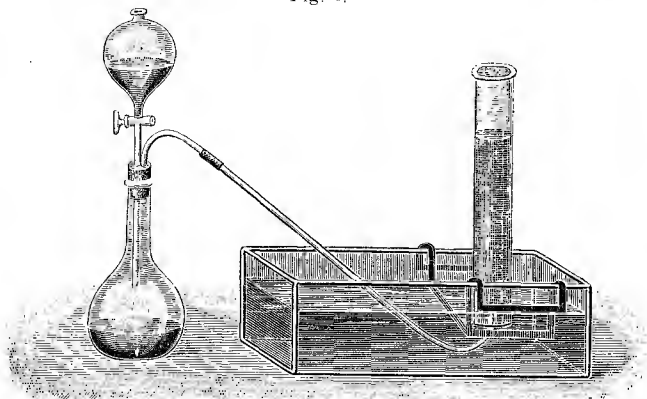
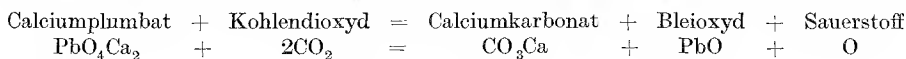


Fig. 6.



Wird das gebildete Calciumplumbat nun im Kohlensäurestrom weiter erhitzt, so entstehen wieder Calciumkarbonat und Bleioxyd, während Sauerstoff abgespalten wird.



Man kann nach diesem Verfahren Sauerstoff kontinuierlich darstellen, indem man das Gemisch von Calciumkarbonat und Bleioxyd abwechselnd im Luftstrom und im Kohlensäurestrom erhitzt.

6. Aus flüssiger Luft. Wird die Luft mittels der von *Linde* konstruierten Gegenstrommaschine verflüssigt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche aus flüssigem Stickstoff und flüssigem Sauerstoff besteht. Von diesen beiden Bestandteilen vergast der Stickstoff zuerst, während der flüssige Rückstand immer reicher an Sauerstoff wird.

Sauerstoff wird in komprimiertem Zustande (auf den hundertsten Teil seines Volumens zusammengepreßt, aber nicht verflüssigt) in Stahlzylindern in den Handel gebracht.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, welches die Verbrennung und Atmung sehr lebhaft unterhält. Sein spezifisches Gewicht auf Luft = 1 bezogen, ist = 1,1056; — 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,4295 g. — 1 Liter Wasser löst bei 0° rund 49 cem Sauerstoff, 1 Liter absoluter Alkohol etwa 280 cem. Im Jahre 1877 wurde der Sauerstoff zum ersten Male von *Pictet* und *Cailletet* durch einen Druck von 32 Atmosphären bei einer Temperatur von — 140° zu einer bläulichen Flüssigkeit verflüssigt. Jetzt erhält man flüssigen Sauerstoff leicht nach dem *Linde* schen Verfahren (siehe flüssige Luft). Der flüssige Sauerstoff siedet unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei — 180°. Die kritische Temperatur des Sauerstoffs liegt bei — 118°.

In chemischer Hinsicht ist der Sauerstoff ein Oxydationsmittel. Er verbindet sich mit allen Elementen, mit Ausnahme des Fluors. Mit dem Stickstoff vereinigt er sich nur unter dem Einflusse der elektrischen Entladung und bei sehr hohen Temperaturen, die neuerdings zur Gewinnung von Salpetersäure aus dem Sauerstoff und Stickstoff der Luft durch den elektrischen Flammenbogen erzeugt werden.

Die Verbindungsfähigkeit oder die Energie, mit welcher sich der Sauerstoff mit den einzelnen Elementen verbindet, ist eine sehr verschiedene. Die Leichtmetalle vereinigen sich mit dem Sauerstoff (oxydieren sich) schon bei gewöhnlicher Temperatur, Phosphor bei etwa 40°; andere Elemente bedürfen einer viel höheren Temperatur (Entzündungstemperatur).

Meist geht die Vereinigung des reinen Sauerstoffs mit den Elementen unter Feuererscheinung vor sich. Eine glimmende Kohle entzündet sich in reinem Sauerstoff und verbrennt mit glänzendem Licht. Diese Erscheinung dient zur Erkennung des Sauerstoffs, indem man einen glimmenden Holzspan mit dem Gas in Berührung bringt. Entflammt und verbrennt der Holzspan mit hellem Licht, so besteht das Gas aus Sauerstoff oder wenigstens zum größten Teil aus Sauerstoff. Entzündeter Schwefel, der sonst nur spärliches Licht aussendet, gibt im Sauerstoffstrome ein blendendes, bläulichweißes

Licht. Phosphor verbrennt mit intensiv weißer Flamme, Eisen mit glänzendem Licht unter lebhaftem Funkensprühen.

Als Heilmittel wird Sauerstoff bei Rauch- und Kohlenoxydvergiftungen angewandt. Die Feuerwehr verwendet Sauerstoff in geeigneten Apparaten, um mit Rauch erfüllte Räume betreten zu können.

Knallgas. Mit Wasserstoff gemischt gibt der Sauerstoff ein sehr explosives Gasgemisch, das sogenannte *Knallgas*. Wird ein solches Gemisch entzündet, so findet unter heftiger Explosion eine augenblickliche Vereinigung der beiden Elemente zu Wasser statt. Die Explosion ist am heftigsten, wenn beide Gase gerade in dem Verhältnis gemischt sind, in welchem sie sich zu Wasser vereinigen, also 2 Raumteile Wasserstoff und 1 Raumteil Sauerstoff. In gefahrloser Weise kann man die bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff auftretende sehr hohe Temperatur (etwa 2500°) ausnützen, wenn man einen sogenannten *Daniellischen Hahn* anwendet. Aus diesem strömen Wasserstoff und Sauerstoff, die in getrennten Behältern aufbewahrt werden, durch getrennte, einander umschließende Röhren aus, ähnlich wie Leuchtgas und Luft bei einem gewöhnlichen Gasgebläse. Die Öffnung der Röhren ist so bemessen, daß zu gleicher Zeit doppelt soviel Wasserstoff wie Sauerstoff ausströmt. Eine Explosion kann nicht erfolgen, da beide Gase sich erst nach dem Austritt miteinander vermischen und das Gemisch sofort verbrennt. Mit Hilfe eines solchen *Wasserstoff- oder Knallgasgebläses* wird Platin geschmolzen und verarbeitet. Auch reiner Quarz (Bergkristall) schmilzt in einem solchen Gebläse und kann zu den mannigfachsten Geräten, die sonst aus Glas hergestellt werden, verarbeitet werden. Kreide wird in der Flamme weißglühend und strahlt ein blendendes Licht aus (*Drummondsches Kalklicht*). Ferner dient das Knallgasgebläse zum Durchschneiden von dicken eisernen Schienen, Röhren und Platten.

Verwendet man an Stelle von Wasserstoff das billigere Leuchtgas, so erhält man ebenfalls eine sehr heiße Gebläseflamme, doch ist die Hitze nicht so groß wie beim Wasserstoffgebläse.

Ozon.

O₃.

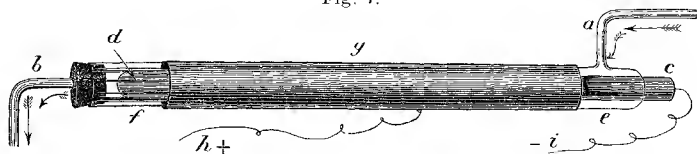
Eine allotrope Modifikation des gewöhnlichen Sauerstoffs ist das *Ozon* (von ὄζω, ozo, ich rieche) oder der *aktive Sauerstoff*. Dasselbe wurde 1840 von *Schönbein* entdeckt; es entsteht aus dem gewöhnlichen Sauerstoff bei allen langsam verlaufenden Oxydationen, z. B. beim Stehen von feuchtem Phosphor an der Luft (das Ozon bedingt auch den eigentümlichen Phosphorgeruch), bei der Oxydation der Terpene (z. B. des Terpentins) und Harze in unseren Nadelwäldern, ferner beim Verdunsten von Salzlösungen, z. B. an den Meeresküsten und an den Gradierwerken. Gemenge mit einem Gehalte bis zu 6 Proz. Ozon werden erhalten, wenn man durch Luft oder Sauerstoff die dunkle, elektrische Entladung leitet.

Der in Fig. 7 abgebildete *Siemenssche Ozonisator* besteht aus zwei in- einander geschobenen Glasröhren, von denen die äußere mit *ef*, die innere mit *cd* bezeichnet ist. Zwischen beiden befindet sich ein ringförmiger Raum, durch welchen Luft oder Sauerstoff geleitet werden kann. Die äußere Röhre *ef* ist auf der Außenseite, die innere Röhre *cd* auf der Innenseite mit Stanniol belegt. Beide Belegungen sind mit Ableitungsdrähten verbunden, welche bei *h* und *i* an die Pole eines Induktionsapparates angeschlossen werden. Setzt man den letzteren in Tätigkeit, so erfolgt der Ausgleich der Elektrizitäten der beiden Stanniolbeläge durch das isolierende Glas hindurch und aus

diesem Grunde als dunkle Entladung (d. h. ohne Funkenbildung). Unter diesen Bedingungen wird der zwischen beiden Röhren befindliche oder strömende Sauerstoff zum Teil in Ozon verwandelt.

Kühlt man ein so erhaltenes Gemisch von Sauerstoff und Ozon durch flüssigen Sauerstoff ab, indem man es durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Röhre leitet, so scheidet sich das reine Ozon als eine kornblumenblaue Flüssigkeit ab, welche sich bei -110° in ein blaues Gas verwandelt. Dieser Übergang des flüssigen Ozons in den Gaszustand ist häufig von heftigen Explosionen begleitet. Wegen dieser Schwierigkeit der Hand-

Fig. 7.

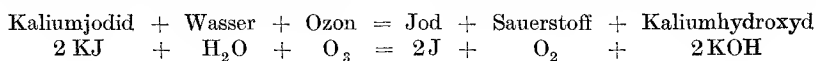


habung des flüssigen, reinen Ozons wird dieses nur ausnahmsweise einmal zu rein wissenschaftlichen Zwecken dargestellt, und in der Praxis versteht man auch heute noch unter „Ozon“ schlechthin die niedrigprozentigen Gasgemenge von Sauerstoff oder Luft mit Ozon.

Das Ozon besitzt einen eigentümlich durchdringenden, an Chlor oder salpetrige Säure erinnernden Geruch (Phosphorgeruch). In chemischer Hinsicht ist es ein viel energischeres Oxydationsmittel als der gewöhnliche Sauerstoff. Phosphor, Schwefel, Arsen, Silber, Quecksilber und andere Elemente werden durch Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur in die entsprechenden Oxyde verwandelt; ebenso werden viele organische Substanzen oxydiert (Sterilisation von Wasser); aus diesem Grunde werden dem Ozon auch heilkräftige Eigenschaften zugeschrieben in der Annahme, daß durch dasselbe pathogene Mikroorganismen zerstört werden. Auf den Ozongehalt der Luft, welcher durch Oxydation des Harzes bzw. durch Verdunsten von Wasser entstehen soll, werden die heilkräftigen Wirkungen der Waldluft, der Seeluft und der Luft in der Nähe der Gradierwerke zurückgeführt. Durch Erhitzen auf 300° wird Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt.

Die Versuche, das Ozon in haltbare Form zu bringen, sind bisher fehlgeschlagen, Lösungen des Ozons in Wasser oder in Öl enthalten nach kurzer Zeit der Aufbewahrung kein Ozon mehr.

Reaktionen. Die Reaktionen des Ozons ähneln in vieler Hinsicht denen des Wasserstoffsuperoxyds; doch lassen sich beide immerhin voneinander unterscheiden. Das Ozon macht aus Kaliumjodid Jod frei, färbt also Kaliumjodidstärkepapier blau. Gleichzeitig tritt nach der Gleichung:



Kaliumhydroxyd auf, so daß mit Kaliumjodid getränktes rotes Lackmuspapier gebläut wird. (Unterschied von Chlor und salpetriger Säure.) Einige organische Farblösungen, wie Lackmus, Indigo, werden entfärbt, Guajakharztinktur (*Tinctura resinae Guajaci*) wird blau gefärbt. Feuchtes blankes Silberblech wird von Ozon unter Bildung von Silbersuperoxyd, Ag_2O_2 , geschwärzt. Chromsäure gibt mit Ozon zum Unterschied von Wasserstoffsuperoxyd keine blaue Überchromsäure.

Allotropie. Im vorhergehenden war erwähnt worden, das Ozon sei eine „allotrope“ Modifikation des Sauerstoffs. Damit ist gesagt, daß ein und derselbe einfache Stoff, im vorliegenden Falle der Sauerstoff, in verschiedenen Zuständen vorkommen kann. — Stofflich existiert zwischen Sauerstoff und Ozon kein Unterschied, beide bestehen nur aus Sauerstoffatomen; trotzdem aber besitzen sie so verschiedene Eigenschaften.

Die Tatsache nun, daß einige Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und andere, in verschiedenen Zuständen vorkommen, bezeichnen wir mit dem Namen **Allotropie** oder **Allotropismus** (ἀλλότροπος, allotropos, anders beschaffen). Wir erklären den Allotropismus durch die Annahme, in den einzelnen Molekeln sei entweder die Anzahl der Atome oder ihre Lagerung zueinander, vielleicht beides zugleich, verschieden.

So drücken wir graphisch die Verschiedenheit der Sauerstoff- und der Ozonmolekel durch folgende Zeichen aus:



Hervorzuheben ist noch, daß allotropische Zustände sich nur bei Elementen finden, daß wir für ähnliche Verhältnisse bei chemischen Verbindungen diesen Namen nicht gebrauchen.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Mit dem Wasserstoff gibt der Sauerstoff zwei Verbindungen: das Wasser, H_2O , und das Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 .



1. Wasser.

$$\text{H}_2\text{O} = 18,02.$$

Das Wasser entsteht bei sehr vielen chemischen Prozessen, z. B. bei der Vereinigung der Basen und Säuren zu Salzen, ferner bei der Verbrennung der meisten organischen Substanzen. Direkt kann es erhalten werden durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, wie sich dies bei jeder Wasserstoffflamme durch Auffangen der Verbrennungsprodukte nachweisen läßt*).

*) Stülpt man einen Trichter über eine Wasserstoffflamme, so zeigt es sich, daß derselbe sich mit Wassertröpfchen beschlägt.

Es ist auf unserem Planeten sehr reichlich vorhanden und wohl die in größter Menge vorkommende Verbindung.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist das Wasser eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, in großen Schichten erscheint es bläulich gefärbt; daher rührt beiläufig die blaue Farbe des Meeres und der tiefen Landseen. Abgesehen von dem flüssigen Aggregatzustande kennen wir es noch im festen als Eis und im dampfförmigen als Wasserdampf. — Kühlen wir Wasser ab, so zieht es sich zusammen, und zwar ist dies so lange der Fall, bis es die Temperatur $+4^{\circ}$ erreicht hat. Bei dieser Temperatur besitzt das Wasser seine größte Dichtigkeit, denn bei weiterer Temperaturerniedrigung dehnt es sich wieder aus. Bei 0° erstarrt es, es kristallisiert, wird zu Eis. Letzteres ist spezifisch leichter als Wasser von $+4^{\circ}$, schwimmt also auf diesem. Das spezifische Gewicht des Eises beträgt rund 0,91. Dieser Umstand ist für unsere klimatischen Verhältnisse von größter Bedeutung. Wäre nämlich das Umgekehrte der Fall, bildete das Eis während der kalten Jahreszeit nicht die schützende Decke der Gewässer, sondern sänke es auf den Boden der Gewässer, so würden in kalten Gegenden die Flüsse und Seen bis zum Grunde gefrieren, und die Sommerwärme würde dann nicht hinreichen, dieselben wieder aufzutauen, das Klima würde ein arktisches werden.

Beim Erwärmen dehnt sich das Wasser aus; unter einem Drucke von 760 mm siedet es bei 100° , d. h. es verwandelt sich in Dampf. Aber schon bei mittlerer Temperatur findet eine allmähliche Verdampfung des Wassers statt, die wir Verdunstung nennen.

Das in der Natur vorkommende Wasser ist niemals rein, sondern stets verunreinigt. Schne- und Regenwasser enthalten stets salpetrige Säure und Ammoniak, Kohlensäure und Natriumchlorid; außerdem organischen und anorganischen Staub. So verunreinigtes Wasser neigt zur Fäulnis und darf nur zur Darstellung gröberer chemischer und pharmazeutischer Präparate benützt werden.

Die Quell-, Brunnen- und Flußwässer enthalten im allgemeinen die löslichen Bestandteile derjenigen geologischen Schichten, über welche sie fließen. Sie dienen namentlich als Trinkwasser und zum technischen Gebrauch, und zwar ist zu dem ersteren Zweck das Quellwasser in allen Fällen vorzuziehen. Grundwasser ist das durch die oberen Erdschichten durchgesickerte und über einer undurchlässigen (Ton-)Schicht sich sammelnde Wasser. Als Quellwasser bezeichnet man das freiwillig zu Tage tretende Grundwasser. Die wesentlichen im Trinkwasser vorkommenden Bestandteile sind nachstehende:

Unschädliche.
Kohlensaures Calcium.
Schwefelsaures Calcium.
Chloride (von Na, K, Mg).
Sauerstoff.
Kohlensäure.

Verdächtige.
Salpetersaure Salze.
Salpetrigsaure Salze.
Ammoniaksalze.
Schwefelwasserstoff.
Organismen.

Wasser zu Trinkzwecken soll in 100000 T. nicht mehr als 50 bis 60 T. festen Rückstand (Gesamtrückstand) enthalten; ausgenommen hiervon sind natürlich alle medizinischen Zwecken dienenden Mineralquellen, deren Gehalt an festen Bestandteilen bisweilen ein vielfach höherer ist.

Ein Gehalt an kohlensaurem oder schwefelsaurem Calcium im Trinkwasser ist zulässig, falls er gewisse Grenzen (vergl. Gesamtrückstand) nicht überschreitet. Für gewisse technische Zwecke aber ist ein solcher Gehalt unerwünscht, z. B. zum Waschen von Wäsche, zum Speisen von Dampfkesseln und zum Kochen von Hülsenfrüchten. Der Kalk geht mit der Seife eine unlösliche Verbindung (Kalkseife) ein und bedingt einen Mehrverbrauch an Seife. In den Dampfkesseln setzt er sich als Kesselstein an die Wandungen, und Hülsenfrüchte lassen sich in kalkhaltigem Wasser nicht weichkochen. In der Praxis sucht man diesen Übelständen durch Zusatz von Soda oder Borax zu begegnen. Stark kalkhaltiges Wasser ist hart, wenig kalkhaltiges weich.

Chloride sind in geringer Menge ebenfalls unbedenklich. In manchen Fällen jedoch können sie durch Zufließen des Inhaltes von Senkgruben in das Wasser hineingelangt sein (es wird nämlich alles dem Organismus zugeführte Kochsalz durch den Urin wieder ausgeschieden) und geben dann mit Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse einen wertvollen Anhalt zur Beurteilung eines Wassers.

Sauerstoff und Kohlensäure sind sehr wertvolle Bestandteile eines Trinkwassers und verleihen diesem seine belebenden und erquickenden Eigenschaften. Wasser, welchem diese Gase, beispielsweise durch Kochen, entzogen sind, schmeckt fade und unangenehm. An Kohlensäure ungewöhnlich reiche Wasser nennt man Sauerlinge (Selters, Apollinaris, Gerolstein, Tönnistein, Bilin, Gießhübel, Johannisbrunnen, Obersalzbrunn, Roisdorf, Harzer Sauerbrunnen).

Salpetersäure, Salpetrigsäure und Ammoniak, bzw. deren Salze, machen ein Wasser immer verdächtig, weil sie wahrscheinlich durch Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Fäkalmassen) entstanden sind.

Schwefelwasserstoff stammt in den meisten Fällen aus Senkgruben und macht daher ein Wasser stets verdächtig; ausgenommen sind selbstverständlich die medizinischen Zwecken dienenden „Schwefelquellen“ (Aachen, Weilbach, Nenndorf u. a.).

Organismen sind nicht in allen Fällen bedenklich; als unschädlich gelten Diatomeen und die spangrünen Süßwasseralgen. Dagegen weist das massenhafte Vorkommen blaugrüner Algen darauf hin, daß das Wasser schon eine merkliche Verunreinigung erfahren hat. Das massenhafte Vorkommen gewisser Abwasserpilze weist unter Umständen auf ganz bestimmte Verunreinigungen hin. So lebt die Pilzalge *Sphaerotilus natans*

vorzugsweise in Wasser, welches häusliche Abwasser enthält, die Pilzalgae *Leptomitius lacteus* in Abwassern der Zucker- und Stärkfabriken, *Beggiatoa alba* in Wässern, welche Schwefelwasserstoff enthalten. — Wasser, welches Gifte im chemischen Sinne oder nachweislich pathogene Mikroorganismen, z. B. die Erreger von Cholera, Milzbrand oder Typhus enthält, ist selbstverständlich höchst gesundheitsschädlich.

Zur Trinkwasserversorgung kommen in Betracht: Quellwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser (Fluß-, See-, Teichwasser). Gutes Quellwasser ist als das vorzüglichste Trinkwasser anzusehen, indessen liegt bei größerem Bedarf die Gefahr vor, daß die Wassermenge schließlich nicht hinreicht. Grundwasser aus Tiefen von etwa 10 m ist hygienisch einwandfrei, aber häufig eisenhaltig. Trotzdem wird es neuerdings in immer steigendem Maße zur Trinkwasserversorgung herangezogen, da sich der Eisengehalt durch Lüftung und Filtration beseitigen läßt. Flußwasser, welches als Trinkwasser dienen soll, muß oberhalb der Städte entnommen und einer sorgfältigen Sandfiltration unterworfen werden. Stark bakterienhaltiges Wasser wird neuerdings vielfach mit Ozon behandelt und dadurch fast vollkommen keimfrei gemacht.

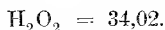
Aqua destillata. Zum Arzneigebrauch und zu chemischen Arbeiten wird ein reines, durch Destillation gewonnenes Wasser benützt, die Aqua destillata.

Durch einfache Destillation des Wassers erreicht man lediglich eine Trennung seiner flüchtigen Bestandteile von den nichtflüchtigen. Durch die Destillation werden also entfernt bzw. zurückgehalten die unorganischen Salze. Dagegen gehen mit in das Wasser über: Ammoniak, Kohlensäure und salpetrige Säure. Um ein von diesen Stoffen freies destilliertes Wasser zu erhalten, pflegt man bei der Destillation die zuerst übergehenden Anteile zu verwerfen.

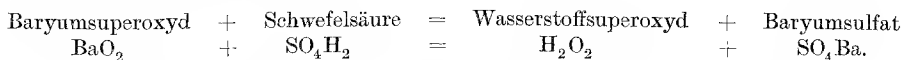
Reines destilliertes Wasser muß farblos, geruchlos und geschmacklos sein. Es darf weder durch Sibernitrat (Chlor), noch durch Quecksilberchlorid (Ammoniak), noch durch Schwefelwasserstoffwasser, auch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, verändert (Metalle) oder durch Kalkwasser (Kohlensäure) getrübt werden. 100 ccm destilliertes Wasser, mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung 3 Minuten lang gekocht, dürfen nicht farblos werden (organische Substanz, salpetrige Säure). — Ein nicht zu kleines Quantum, also etwa 0,2 Liter destilliertes Wasser, darf beim Verdampfen absolut keinen Rückstand hinterlassen.

Spuren von Blei, die sich mit Schwefelwasserstoffwasser direkt nicht mehr nachweisen lassen, erkennt man, wenn man etwa 3—500 ccm des Wassers durch ein kleines Wattebüschchen laufen läßt und dieses dann mit Schwefelwasserstoffwasser übergießt. Eine Dunkelfärbung der Watte, die man zweckmäßig mit reiner, nasser Watte vergleicht, zeigt Blei (oder Kupfer) an. Auch die so nachweisbaren geringen Spuren von Blei sollten im destillierten Wasser nicht enthalten sein. Blei wird von dem Wasser aufgenommen, wenn die Kühlschlange nicht aus reinem Zinn besteht oder wenn sie etwa mit bleihaltigem Lot gelötet ist.

2. Wasserstoffsuperoxyd.



Hydrogenium peroxydatum. Eine wäßrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wird dargestellt durch Anrühren von Baryumsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure.



An Stelle von Schwefelsäure läßt man auch Kohlensäure oder Phosphorsäure auf das Baryumsuperoxyd einwirken.

Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Wasserstoffsuperoxydlösung enthält noch kleine Mengen von Schwefelsäure, welche eine größere Haltbarkeit der Lösung bedingt. Auch ein kleiner Überschuß an Phosphorsäure macht die Lösung haltbarer. Durch Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck kann man eine etwa 45prozentige Lösung herstellen, aus der man durch Destillation unter vermindertem Druck fast wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd erhalten kann. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt oxydierend, indem es in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Organische Farbstoffe werden gebleicht.

Reaktionen. Fügt man zu einer wäßrigen Wasserstoffsuperoxydlösung einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure sowie etwas gelöstes Kaliumchromat und schüttelt dann mit Äther aus, so färbt sich letzterer **kornblumenblau**. — Säuert man Wasserstoffsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure an und fügt Kaliumpermanganat hinzu, so tritt lebhaft Sauerstoffentwicklung ein. — Aus Jodkalium wird Jod frei gemacht.

In den Handel kommt eine 3prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung unter der Bezeichnung *Hydrogenium peroxydatum medicinale*, sowie eine 30prozentige Lösung, die als *Perhydrol* bezeichnet wird. Letzteres Präparat ist völlig frei von Schwefelsäure oder Phosphorsäure und ist in Flaschen abgefüllt, die innen mit Paraffin ausgekleidet sind und mit einem Paraffinstopfen verschlossen werden. In gewöhnlichen Glasflaschen würde die konzentrierte Lösung sich sehr bald unter Sauerstoffentwicklung zersetzen.

Anwendung finden Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd als Antisepticum und als Cosmeticum, als letzteres wegen seiner bleichenden Eigenschaft, weil es die Zähne weiß macht und dunkle Haare goldgelb färbt. Technisch wird es vielfach als Bleichmittel angewandt, z. B. zum Bleichen von Elfenbein, Straußenfedern etc.

Die Halogensäuren.

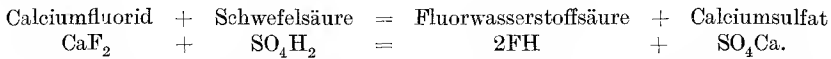
Die Halogene vereinigen sich, wie mit Metallen, so auch direkt mit dem Wasserstoff. Die so erhaltenen Verbindungen, die **Halogenwasserstoffverbindungen**, sind dadurch gekennzeichnet, daß ihr Wasser-

stoff leicht gegen Metalle ersetzt werden kann; sie sind also echte Säuren. Zu ihnen gehören:

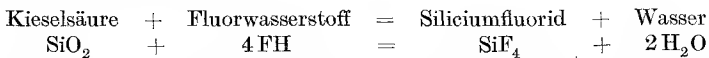
| FH | ClH | BrH | JH |
|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| Fluorwasserstoff. | Chlorwasserstoff. | Bromwasserstoff. | Jodwasserstoff. |

Außer diesen Verbindungen leiten sich von den Halogenen, außer vom Fluor, noch andere, gleichfalls säureartigen Charakters ab, welche neben Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten. Während man die ersteren unter dem Namen der Wasserstoffsäuren der Halogene oder als Halogenwasserstoffsäuren zusammenfaßt, heißen die letzteren die Sauerstoffsäuren der Halogene oder Halogensauerstoffsäuren.

Fluorwasserstoffsäure, FH, *Acidum hydrofluoricum*, Flußsäure, erhält man durch Erhitzen von Calciumfluorid (Flußspat) mit konzentrierter Schwefelsäure in Retorten aus Platin oder Blei als ein farbloses Gas,



welches an der Luft stark raucht und sich in einer Kältemischung zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten läßt; dieselbe siedet bei 19,5° und erstarrt bei -102°. In der Praxis bezeichnet man als „Fluorwasserstoffsäure“ oder „Flußsäure“ schlechthin die Lösungen dieses Gases in Wasser. Fluorwasserstoffsäure löst alle Metalle mit Ausnahme von Gold und Platin. Blei wird nur wenig angegriffen. Glas wird von Flußsäure stark angegriffen (zersetzt), weil der Fluorwasserstoff mit Kieselsäure unter Bildung von leichtflüchtigem Siliciumfluorid reagiert und deshalb nicht nur freie Kieselsäure, sondern auch Glas, welches aus Verbindungen der Kieselsäure besteht, leicht angreift.



Aus diesem Grunde benützt man Fluorwasserstoffsäure in ausgedehntem Maße zum Glasätzen und in der Mineralanalyse, um vorhandene Kieselsäure einfach zu verflüchtigen. Eine wäßrige Lösung von Fluorwasserstoffsäure wird in Guttapercha- oder Paraffinflaschen aufbewahrt. Sie wird auch in der Gärungstechnik verwendet, weil sie in gewisser Verdünnung zwar die störenden Organismen tötet, der Hefe aber nicht schadet.

Die gasförmige Fluorwasserstoffsäure reizt die Atmungsorgane sehr stark und kann unter Umständen tödlich wirken.

Die Salze der Fluorwasserstoffsäure heißen „Fluoride“.

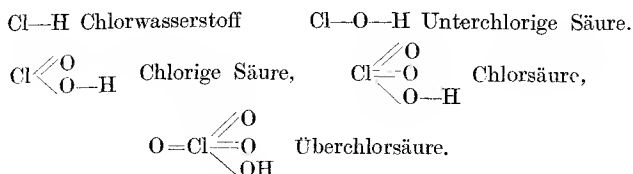
Reaktion. Man erkennt die Fluorwasserstoffsäure an ihrer Fähigkeit, Glas zu ätzen. Zu diesem Zwecke überzieht man ein Uhrglas mit einem dünnen Wachsüberzuge, ritzt in diesen Schriftzeichen ein und läßt alsdann die Säure einwirken. — Liegt nicht die freie Säure, sondern ein Salz der Fluorwasserstoffsäure vor, so erhitzt man dieses in einem Platingefäß mit konzentrierter Schwefelsäure und läßt die entweichenden Dämpfe auf das

mit Wachs überzogene etc. Uhrglas einwirken. In beiden Fällen zeigen sich nach Entfernung des Wachsüberzugs die Schriftzeichen in das Glas eingätzt.

Die Säuren des Chlors.

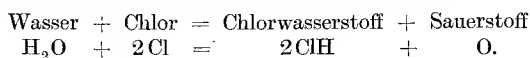
ClH Chlorwasserstoffsäure.
 ClOH Unterchlorige Säure.
 ClO_2H Chlorige Säure.
 ClO_3H Chlorsäure.
 ClO_4H Überchlorsäure.

Die Säuren des Chlors bilden ein Beispiel für die wechselnde Wertigkeit der Elemente (vgl. S. 17). Da die Wertigkeit aller Elemente gegen Wasserstoff unveränderlich ist, gibt es nur eine Verbindung des einwertigen Chlors mit dem einwertigen Wasserstoff. Gegen Sauerstoff aber ist die Wertigkeit des Chlors veränderlich, und zwar tritt das Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenwertig auf. Die Konstitutionsformeln der Säuren des Chlors sind deshalb folgende:

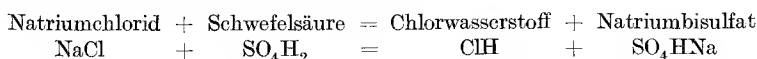


Chlorwasserstoff, ClH , **Chlorwasserstoffsäure**, **Salzsäure**, kommt im freien Zustande in einigen vulkanischen Gasen, ferner in mehreren Flüssen Südamerikas und auf Java vor. So enthält das Wasser des Rio vinagre in Südamerika durchschnittlich 0,12 Proz. freie Salzsäure. Freie Salzsäure findet sich auch zu etwa 0,1 Proz. im Magensaft des Menschen und spielt für den Verdauungsvorgang eine wichtige Rolle. In Form von Salzen ist sie weitverbreitet; das bekannteste Salz der Chlorwasserstoffsäure, das Natriumchlorid oder Kochsalz, NaCl , ist über die ganze Erde verbreitet. Andere weit verbreitete Salze des Chlorwasserstoffs sind Kalium- und Magnesiumchlorid, welche sich besonders in den Kalisalzlagern Deutschlands finden.

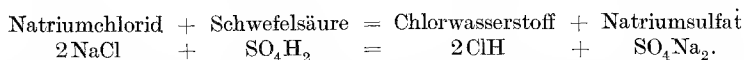
Chlorwasserstoff entsteht durch direkte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. Ein Gemisch dieser beiden Gase wirkt im Dunklen aufeinander nicht ein; sowie es aber dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird, erfolgt die Vereinigung zu Salzsäure unter heftiger Explosion. Ein solches Gemisch führt deshalb den Namen **Chlorknallgas**. — Chlorwasserstoff entsteht ferner allmählich durch Einwirkung von Chlor auf Wasser unter dem Einflusse des direkten Lichtes, sie ist daher eine regelmäßige Verunreinigung mangelhaft aufbewahrten Chlorwassers.



Darstellung. Man erhält Chlorwasserstoff leicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloride:

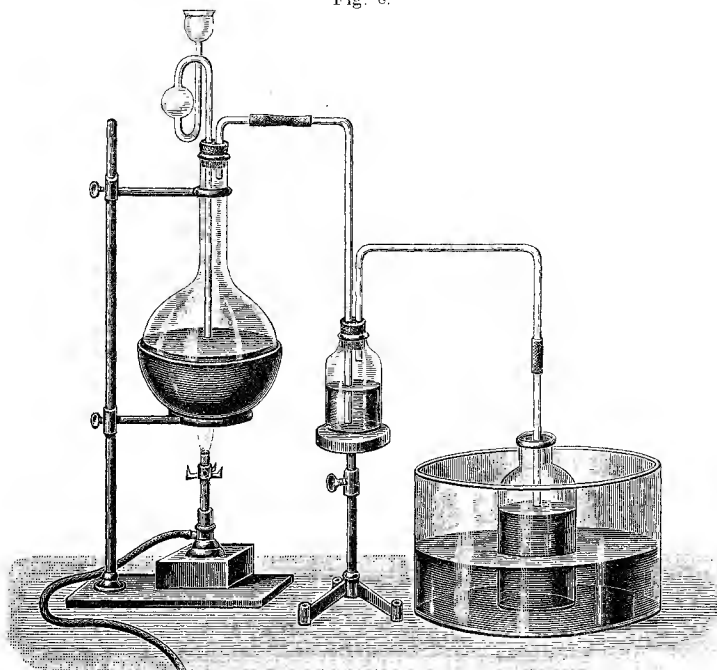


oder



Ein Kolben (Fig. 8) wird mit 10 T. Kochsalz beschiekt; durch das Trichterrohr läßt man allmählich ein erkaltetes Gemisch aus 18 T. arsenfreier Schwefelsäure und 4 T. Wasser zufließen. Schon in der Kälte beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche

Fig. 8.

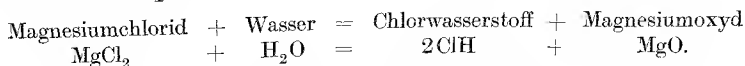


man durch allmähliches Erhitzen befördert. Das freiwerdende Chlorwasserstoffgas wird, um es von etwa mechanisch mitgerissener Schwefelsäure zu reinigen, in der Waschflasche durch Wasser oder durch reine Salzsäure gewaschen und in der mit destilliertem Wasser beschickten Vorlage zur Absorption gebracht. Hierbei darf das Glasrohr nur eben in das Wasser eintauchen. Es genügt, wenn es die Oberfläche des Wassers gerade berührt. Erst wenn das Wasser mit Chlorwasserstoff angereichert ist, darf das Rohr weiter eintauchen.

Man wählt im kleinen zweckmäßig das Verhältnis von 1 Molekel NaCl auf 1 Molekel SO_4H_2 , weil alsdann die Reaktion schon bei etwa 130° zu Ende geführt wird, während bei Verwendung von 2 Molekeln NaCl und 1 Molekel SO_4H_2 die Reaktion erst bei 300° beendet sein würde zum Nachteil der verwendeten Glasgefäße.

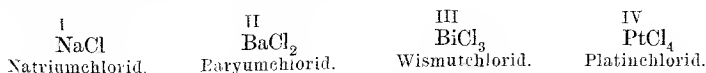
Technisch im großen verwendet man auf 2 Molekeln NaCl 1 Molekel

SO_4H_2 . Auf diese Weise wird der Chlorwasserstoff als Nebenprodukt bei der Darstellung von Soda nach dem *Leblanc* schen Verfahren gewonnen (vgl. unter Natriumkarbonat). Im großen gewinnt man neuerdings den Chlorwasserstoff auch durch Zersetzung von Magnesiumchlorid durch überhitzten Wasserdampf.



Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an feuchter Luft, mehr noch in einer Ammoniakatmosphäre, weiße Nebel bildet. Durch Druck und Temperaturerniedrigung kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei -113° erstarrt. Das spezifische Gewicht des Gases ist, auf Luft = 1 bezogen, = 1,26. In Wasser ist der Chlorwasserstoff ungemein leicht löslich; 1 Raumteil Wasser löst bei mittlerer Temperatur etwa 450 Raumteile Chlorwasserstoff. Will man daher das Gas auffangen, so geschieht dies über Quecksilber, nicht über Wasser. Das Trocknen von Chlorwasserstoffgas geschieht durch trockenes Calciumchlorid oder konzentrierte Schwefelsäure. Das spezifische Gewicht einer wässerigen Lösung von Chlorwasserstoff steht im geraden Verhältnis zum Gehalt. Man kann den Gehalt zufällig aus dem spezifischen Gewicht leicht berechnen, indem man die Zahlen hinter dem Komma verdoppelt und hinter die zweite Ziffer dann ein Komma setzt, z. B. spezifisches Gewicht = 1,125, Gehalt an Chlorwasserstoff 25,0 Proz. Wird eine wäßrige Lösung von Chlorwasserstoff erhitzt, so verhält sie sich verschieden, je nach dem Gehalt. Enthält die Lösung mehr als rund 20 Proz. Chlorwasserstoff, so entweicht beim Erhitzen zunächst gasförmiger Chlorwasserstoff; bei 110° (760 mm Barometerstand) aber destilliert eine Lösung von rund 20 Proz. ClH über. Wird eine weniger als 20 Proz. ClH enthaltende Lösung destilliert, so entweicht zunächst vorwiegend Wasser, bis die Konzentration der rückständigen Säure = rund 20 Proz. ClH ist. Alsdann destilliert auch in diesem Falle eine Säure mit rund 20 Proz. ClH über. Der Gehalt der überdestillierenden Säure ist abhängig vom Luftdruck. Früher nahm man an, die überdestillierende Säure sei eine chemische Verbindung $\text{ClH} + 8\text{H}_2\text{O}$. Das ist aber nicht der Fall, weil eben der Gehalt mit dem Luftdruck schwankt.

Ihren chemischen Eigenschaften nach ist die Chlorwasserstoffsäure eine *e i n b a s i s c h e* Säure. Sie besitzt nur ein H-Atom. Durch Ersetzung desselben durch Metalle entstehen die Salze der Chlorwasserstoffsäure, die als *C h l o r i d e* bezeichnet werden, z. B.:



R e a k t i o n e n. Mit Silbernitrat gibt sie einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, AgCl , welches in Ammoniak leicht löslich ist. --

Beim Erwärmen der Salzsäure mit Mangansuperoxyd (Braunstein) wird Chlor gebildet, welches man an seiner grünlichen Farbe, ferner am Geruche und daran erkennt, daß es feuchtes Lackmuspapier sofort bleicht und aus Kaliumjodid Jod frei macht.

Wäßrige Lösungen des Chlorwasserstoffs finden in der Technik und in der Pharmazie vielfach Anwendung. Man bezeichnet solche Lösungen in der Praxis meistens als „Salzsäure“, seltener als „Chlorwasserstoffsäure“. Als chemische Bezeichnung für die Verbindung ClH sollte nur der Ausdruck „Chlorwasserstoff“ gebraucht werden.

Acidum hydrochloricum, *Acidum muriaticum*, reine Salzsäure. Benützt man zur Darstellung reine Schwefelsäure und reines Natriumchlorid, so erhält man auch einen reinen Chlorwasserstoff. Nachdem derselbe eine mit wenig Wasser beschickte Waschflasche passiert hat, leitet man ihn in ein Gefäß mit destilliertem Wasser. Auf 10 T. Kochsalz schlägt man 15 T. destilliertes Wasser vor. Da der Chlorwasserstoff in Wasser sehr leicht löslich ist, so braucht das Zuleitungsrohr nur wenig in das Wasser einzutauchen. Man erreicht dadurch trotzdem eine vollständige Sättigung des Wassers mit dem Gase, da die gesättigten Anteile, weil spezifisch schwerer, zu Boden sinken, so daß das Zuleitungsrohr immer in die weniger gesättigten Anteile einmündet. — Die Gewinnung der reinen Salzsäure aus der rohen Salzsäure des Handels erfordert einen sehr umständlichen Reinigungsprozeß, der sogar in Fabriken nur ausnahmsweise der Darstellung aus reinen Materialien vorgezogen wird.

Das *Acidum hydrochloricum* des deutschen Arzneibuches ist eine farblose, an der Luft rauchende und mit Ammoniakdämpfen weiße Nebel bildende Flüssigkeit von stark saurem Geschmack. Ihr spezifisches Gewicht ist bei $15^{\circ} = 1,124$, entsprechend einem Gehalte von rund 25 Gewichtsteilen Chlorwasserstoff in 100 Gewichtsteilen (sie ist 25prozentig).

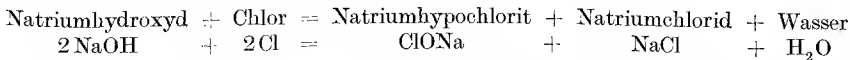
Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte und mit Ammoniak etwas abgestumpfte Säure soll auf Zusatz von Zinkjodidstärkelösung keine blaue Färbung annehmen (freies Chlor), und durch Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle, Arsen). — Durch Baryumnitrat soll innerhalb 5 Minuten keine Trübung entstehen (Schwefelsäure), auch nicht nach Zusatz von volum. Jodlösung bis zur schwachen Gelbfärbung (schweflige Säure, welche durch das Jod zu Schwefelsäure oxydiert wird). — 10 cem einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 = 10) sollen nach Zusatz von 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen; die Bläuung muß sofort zu beobachten sein; später eintretende Blaufärbung kann auch durch Zersetzung des Kaliumferrocyanids bedingt sein). — Wird 1 cem Salzsäure mit 3 cem Zinnchlorürlösung versetzt, so soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten (Arsen würde durch braune Färbung erkannt werden).* Über die Gehaltsbestimmung vgl. Maßanalyse.

Acidum hydrochloricum dilutum, verdünnte Salzsäure, wird durch Mischen gleicher Teile *Acidum hydrochloricum* und *Aqua destillata* dargestellt. Enthält rund 12,5 Proz. Chlorwasserstoff, ClH , und hat ein spezifisches Gewicht von 1,061 bei 15° .

Acidum hydrochloricum crudum, rohe Salzsäure, wird durch Einwirkung von roher Schwefelsäure auf Natriumchlorid als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach dem *Leblancschen* Prozeß erhalten, in geringerer Menge auch durch Zersetzung von Magnesiumchlorid mit überhitztem Wasserdampf. Man leitet den Chlorwasserstoff in geeignete, mit Wasser beschickte Vorlagen und gewinnt so eine etwa 30prozentige Lösung, die als „rohe Salzsäure“ in den Handel kommt. Sie bildet eine klare, oder fast klare, in den meisten Fällen durch Eisenverbindungen gelb gefärbte, an der Luft rauchende Flüssigkeit und enthält als Verunreinigungen neben Eisen in der Regel noch freies Chlor, Tonerde- und Arsenverbindungen, Schwefelsäure und schweflige Säure. Sie darf nur zu äußerlichem Gebrauche und zu technischen Zwecken verwendet werden. Die zum pharmazeutischen Gebrauche benützte rohe Salzsäure sollte Arsen nur in Spuren enthalten. Die rohe Salzsäure des Handels enthält häufig relativ große Mengen Arsen. Wirkt solche arsenhaltige Säure auf Metalle, z. B. Zink oder Eisen, so entsteht der furchtbar giftige Arsenwasserstoff. Die Verwendung stark arsenhaltiger roher Salzsäure in der Teechnik hat schon wiederholt Todesfälle zur Folge gehabt. Man prüft die rohe Salzsäure auf Arsen mit Hilfe von Zinnchlorürlösung. Eine Mischung von 1 ccm roher Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung darf sich innerhalb einer Stunde nur wenig dunkler färben. Tritt schon nach kurzer Zeit eine deutliche rotbraune Färbung oder Niederschlag auf, so ist die Säure stark arsenhaltig.

Acidum hydrochloricum fumans, rauchende Salzsäure, ist eine höchst gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser. Farblose, stark rauchende Flüssigkeit von 1,190 spezifischen Gewicht, entsprechend einem Gehalt von rund 38 Proz. ClH .

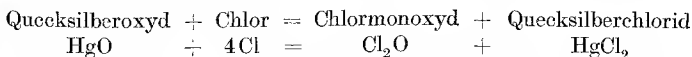
Unterchlorige Säure, ClOH . Dieselbe entsteht durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem gelbes Quecksilberoxyd verteilt ist. Sie ist nur in wäßriger Lösung bekannt, leicht zersetzlich und hat stark oxydierende Eigenschaften. Da sie nur ein H-Atom besitzt, so ist sie eine einbasische Säure und bildet nur neutrale Salze; diese werden Hypochlorite genannt. Für den Pharmazeuten sind wichtig die Alkalisalze der unterchlorigen Säure. Dieselben werden dargestellt durch Einleiten von Chlor in die Lösungen der ätzenden Alkalien und zwar in der Kälte, z. B.:



Das Natriumhypochlorit, ClONa , ist der wirksame Bestandteil der *Eau de Labarraque*, das Kaliumhypochlorit, ClOK , derjenige der *Eau de Javelle*.

Von besonderem Interesse ist für Pharmazeuten das Calciumhypochlorit, weil es den wirksamen Bestandteil des Chlorkalks (s. diesen) darstellt.

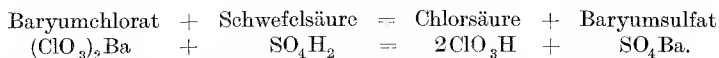
Das Anhydrid der unterchlorigen Säure ist das Chlormonoxyd, Cl_2O . Dasselbe entsteht beim Überleiten von trockenem Chlor über trockenes, gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte.



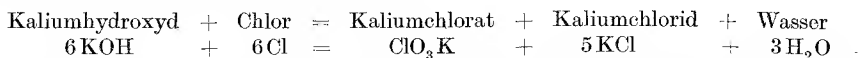
Es ist bei etwa 0° eine braune Flüssigkeit, welche leicht in Chlor und Sauerstoff zerfällt, daher stark oxydierende Eigenschaften besitzt.

Chlorige Säure, ClO_2H . Diese Säure ist nur in ihren Salzen bekannt, welche „Chlorite“ genannt werden. Das Kaliumsalz (Kaliumchlorit ClO_2K) entsteht durch Einwirkung von Chlordioxyd (s. unten) auf berechnete Mengen von Kaliumhydroxyd.

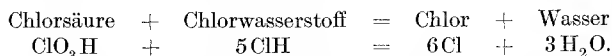
Chlorsäure, ClO_3H , *Acidum chloricum*. Sie wird dargestellt durch Umsetzen einer wäßrigen Baryumchloratlösung mit Schwefelsäure.



Die Säure ist nur in wäßriger Lösung bekannt und zersetzt sich beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und Wasser. Sie bildet eine Reihe von Salzen, welche Chlorate heißen. Die wichtigsten sind diejenigen der Alkalien. Dieselben werden dargestellt durch Einwirkung von Chlorgas auf die Lösungen der ätzenden Alkalien in der Hitze. (In der Kälte entstehen die Hypochlorite; s. S. 59.)

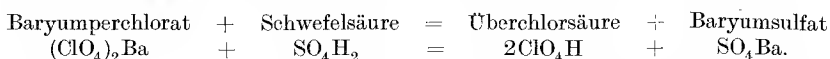


Chlorsäure (ehlorsaures Kalium) dient zum Zerstören der organischen Substanzen in der toxikologischen Analyse, da sie mit Salzsäure Chlor entwickelt.



In konzentriertem Zustande mit entzündlichen bzw. leicht oxydierbaren Substanzen zusammengebracht, kann sie zu Entzündungen und Explosionen Veranlassung geben. (Vgl. unter Kaliumchlorat.)

Überehlorssäure, ClO_4H , *Perehlorssäure*. Dieselbe wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumperechlorat.

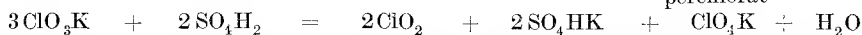


Aus der von dem Baryumsulfat abfiltrierten wäßrigen Lösung kann man die wasserfreie Säure durch Eindampfen und Destillation am besten unter vermindertem Druck, als schwere farblose Flüssigkeit erhalten. Eine wäßrige Lösung von Überehlorssäure dient als Reagens auf Kalium, da Kaliumperechlorat eine sehr schwer lösliche Verbindung darstellt.

Kaliumperechlorat entsteht auch beim Erhitzen von Kaliumchlorat (s. Sauerstoff S. 45).

Anhydride der Chlorsäure und der Überehlorssäure sind nicht bekannt. Es gibt aber außer dem schon erwähnten Chlormonoxyd, Cl_2O , noch eine zweite Sauerstoffverbindung des Chlors, das Chlordioxyd, ClO_2 , welches auch als Unterchlorsäureanhydrid bezeichnet wird. Es entsteht durch vorsichtiges Eintragen von gepulvertem Kaliumchlorat in abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure.

Kaliumchlorat + Schwefelsäure = Chlordioxyd + Kaliumbisulfat + Kalium-
perechlorat + Wasser



Es bildet unter $+10^\circ$ eine dunkelrote Flüssigkeit, welche sich leicht (unter Explosion!) zersetzt, oberhalb $+10^\circ$ bildet es ein gelbgrünes chlorähnlich riechendes Gas. Das Chlordioxyd ist ein sehr starkes Oxydationsmittel. Organische Substanzen können sich

bei der Berührung mit Chlordioxyd entzünden. Mit Alkalien bildet das Chlordioxyd Salze der Chlorigen Säure und der Chlorsäure.

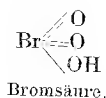
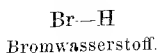
Versuch. Man reibe 0,1 g Kaliumchlorat (*Kalium chloricum*), aber nicht mehr, zu Pulver, mische dieses leicht mit 0,2 g Milhzucker und befeuchte diese Mischung mittels eines Glasstabes mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Es erfolgt Entzündung unter gleichzeitiger Entwicklung chlorähnlich riechender Gase. Von der Entzündung eines Gemisches von Kaliumchlorat und Zucker durch konzentrierte Schwefelsäure hat man früher praktischen Gebrauch gemacht. Die ersten Zündhölzer trugen Köpfe aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und Zucker und wurden durch Eintunken in ein kleines Gläschen mit konzentrierter Schwefelsäure zur Entzündung gebracht (sogenannte Tunkhölzer).

Die Säuren des Broms.

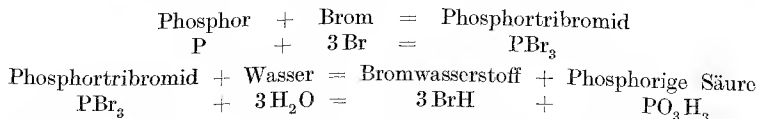
BrH Bromwasserstoff, BrO₃H Bromsäure.

Die Anhydride der Sauerstoffsäuren, sowie die der unterchlorigen, chlorigen Säure und Überchlorsäure entsprechenden Verbindungen sind nicht bekannt.

Die Konstitutionsformeln der Säuren des Broms entsprechen denen der Chlorsäuren.



Bromwasserstoff, BrH. Er kommt in der Natur nur an Metalle gebunden, z. B. als Magnesiumbromid, MgBr₂, und Natriumbromid, NaBr, im Meerwasser vor. Die direkte Vereinigung von Brom und Wasserstoff erfolgt erst bei Rotglühhitze (vgl. Chlorwasserstoff S. 55). Dargestellt wird der Bromwasserstoff nach verschiedenen Methoden, z. B. durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortribromid, PBr₃. In der Praxis wendet man nicht fertig gebildetes PBr₃ an, sondern läßt auf feuchten, amorphen Phosphor Bromdämpfe einwirken. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Auch durch Einwirkung von Brom auf Schwefelwasserstoff bildet sich Bromwasserstoff.



Reiner Bromwasserstoff läßt sich dagegen nicht aus Kaliumbromid und konzentrierter Schwefelsäure darstellen. Es findet eine teilweise Zersetzung statt unter Freiwerden von Brom.

Eigenschaften. Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, welches sich in Wasser leicht löst. Eine gesättigte wäßrige Lösung hat das spezifische Gewicht 1,78 und enthält 82 Proz. BrH. In chemischer Beziehung dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich, ist er

weniger beständig als dieser und zersetzt sich leicht, besonders unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft, unter Abseheidung von freiem Brom.

Werden wäßrige Lösungen des Bromwasserstoffs der Destillation unterworfen, so entweicht, je nachdem eine solche Säure konzentrierter oder verdünnter ist als rund 47,5 Proz. BrH, zunächst Bromwasserstoff oder Wasserdampf, und bei 127° und 760 mm Barometerstand destilliert alsdann konstant eine Säure mit rund 47,5 Proz. Bromwasserstoff BrH über. Der Gehalt und der Siedepunkt schwankt wie beim Chlorwasserstoff mit dem Luftdruck.

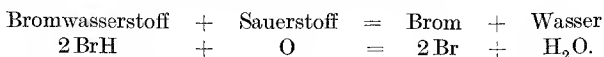
Bromwasserstoffsäure ist eine einbasische Säure und bildet nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Bromide genannt.

Acidum hydrobromicum, Bromwasserstoffsäure des Deutschen Arzneibuches, ist eine Auflösung von Bromwasserstoff in Wasser mit einem Gehalt von 25 Proz. BrH.

Darstellung. Man leitet in Bromwasser Schwefelwasserstoff ein. Es erfolgt Bildung von Bromwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel. Sobald Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, löst man in derselben Brom (nicht Bromwasser) auf und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff fort. Nach erfolgter Entfärbung setzt man wieder Brom zu und leitet neuerdings Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung ein u. s. w. Schließlich filtriert man vom ausgeschiedenen Schwefel ab und destilliert die Säure aus einer Retorte. Bei 127° geht eine Säure von rund 47,5 Proz. Bromwasserstoff über, welche man durch Verdünnen mit Wasser auf das spezifische Gewicht 1,208 einstellt.

Klare, farblose Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier rötet und in der Wärme völlig flüchtig ist. Das spezifische Gewicht ist bei 15° = 1,208, entsprechend einem Gehalte von 25 Proz. Bromwasserstoff, BrH. Versetzt man sie mit etwas Chlorwasser, so wird Brom in Freiheit gesetzt, welches beim Schütteln mit Chloroform von diesem mit brauner Farbe gelöst wird. Mit Silbernitrat gibt sie einen gelblichweißen, in Ammoniakflüssigkeit schwer löslichen Niederschlag von Silberbromid, AgBr. Beim Erwärmen mit Mangansuperoxyd wird Brom frei.

Durch den Einfluß von Luft und Licht wird die Bromwasserstoffsäure unter Gelbfärbung durch freies Brom zersetzt.

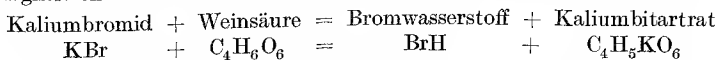


Daher ist die Aufbewahrung vor Licht geschützt vorgeschrieben.

Prüfung. Mit der 5fachen Raummenge Wasser verdünnt und mit Ammoniakflüssigkeit bis zur mäßig sauren Reaktion abgestumpft, werde sie weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Blei) noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert. — Mit der gleichen Raummenge Chloroform geschüttelt, färbe sie dieses nicht gelb (freies Brom), und wenn man nach Zusatz eines Tropfens Ferrichlorid nochmals durchschüttelt, auch nicht violett (Jod als Jodwasserstoff). — Wird 1 cem Bromwasserstoffsäure mit 1 cem Salpetersäure zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, so soll die Mischung durch Magnesiumsulfatlösung auch nach längerem Stehen nicht verändert werden. (Eine weiße kristallinische Ausscheidung von Ammoniummagnesiumphosphat würde Phosphorsäure anzeigen.) — Das Kochen mit Salpetersäure erfolgt, um etwa gegenwärtige phosphorige Säure zu

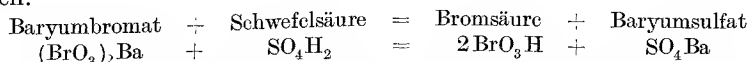
Phosphorsäure zu oxydieren. — Eine Mischung von 1 cem Bromwasserstoffsäure und 9 cem Wasser soll durch 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (E i s e n). — Über den Nachweis von Chlorwasserstoffsäure und die Bestimmung des Säuregehaltes s. M a ß a n a l y s e.

Acidum hydrobromicum Fothergill ist eine etwa 10 Proz. BrH enthaltende wäßrige Lösung von Bromwasserstoff. Man erhält sie *ex tempore* durch Vermischen einer Lösung von 10 g Kaliumbromid in 30 g Wasser mit einer solchen von 12 g Weinsäure in 30 g Wasser. Die von dem ausgeschiedenen Weinstein (Kaliumbitartrat) klar abfiltrierte Flüssigkeit enthält rund 10 Proz. BrH.

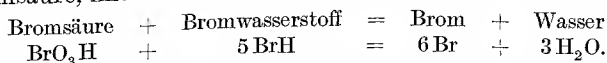


Die so dargestellte Säure ist nicht ganz rein, da sie kleine Mengen Kaliumbitartrat, Kaliumbromid und Weinsäure gelöst enthält.

Bromsäure, BrO₃H, Acidum bromicum, ist nur in wäßriger Lösung bekannt und wird durch Zersetzen von Baryumbromat mit Schwefelsäure erhalten.

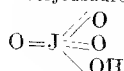
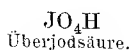


Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Eintragen von Brom in heiße Lösungen der ätzenden Alkalien; vergl. Chlorsäure S. 60. Die Salze werden *Bromate* genannt. Sehr wichtig ist die Eigenschaft der freien Bromsäure, mit freier Bromwasserstoffsäure freies Brom zu geben.



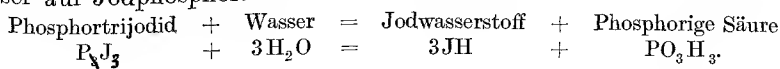
Mischungen von Salzen der Bromsäure mit denen der Bromwasserstoffsäure wirken nicht aufeinander ein, die Lösungen bleiben ungefärbt; setzt man aber durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure beide Säuren in Freiheit, so bilden sie sofort freies Brom. Auf diesem Umstand beruht die Prüfung der Bromide (KBr, NaBr, NH₄Br) auf einen Gehalt an bromsauren Salzen.

Die Säuren des Jods.



Jodwasserstoff, JH. Die direkte Vereinigung mit Wasserstoff erfolgt beim Jod viel schwieriger als beim Brom oder Chlor, und zwar erst, wenn Jod und Wasserstoff dampfförmig über glühenden Platinschwamm geleitet werden. Wir sehen also, daß die Affinität der Halogene zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht abnimmt; Chlor 35,45 vereinigt sich am leichtesten mit Wasserstoff; Brom 79,96 schon schwieriger und Jod 126,97 nur unter sehr erschweren Verhältnissen.

Praktisch dargestellt wird der Jodwasserstoff durch Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor.



Man erwärmt ein Gemenge von 1 T. a m o r p h e m Phosphor, 20 T. Jod und 15 T. Wasser. Dabei bilden Phosphor und Jod erst Jodphosphor, welcher dann durch das Wasser im Sinne obiger Gleichung zersetzt wird; der Jodwasserstoff entweicht gasförmig und kann in Wasser aufgefangen werden.

Eine wäßrige Lösung von JH ist auch leicht zu erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches Jod suspendiert enthält (vgl. Bromwasserstoff).



Die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrierte Lösung wird destilliert.

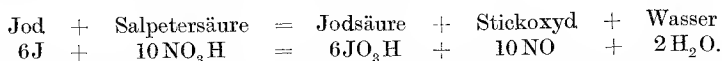
Eigenschaften. Der Jodwasserstoff bildet ein farbloses Gas, ähnlich dem Bromwasserstoff. In Wasser ist er sehr leicht löslich. Die wäßrige Lösung zersetzt sich leicht — besonders im direkten Licht — unter Gelbfärbung infolge Freiwerdens von Jod. Wird eine wäßrige Lösung von Jodwasserstoff erhitzt, so entweicht solange nur Wasserdampf, bis die Lösung rund 57 Proz. JH enthält. Diese Lösung destilliert bei 127° und 760 mm Barometerstand.

Als einbasische Säure bildet der Jodwasserstoff nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Jodide genannt.

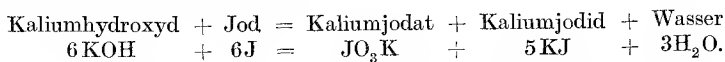
Reaktionen auf Jodwasserstoff und seine Salze: Chlor, Brom, auch Eisenchlorid, machen aus den Salzen Jod frei; Silbernitrat gibt einen gelben Niederschlag von Silberjodid, AgJ, welcher sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak unlöslich ist. Bleisalze geben goldgelben Niederschlag von Bleijodid, PbJ₂, welches in viel heißem Wasser löslich ist und aus der erkalteten Lösung prachtvoll kristallisiert.

Jodwasserstoff findet als Arzneimittel kaum Anwendung. Eine wäßrige Lösung von Jodwasserstoff wird als *Acidum hydrojodicum*, Jodwasserstoffsäure bezeichnet.

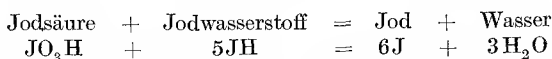
Jodsäure, JO₃H, *Acidum jodicum*, wird durch Oxydation von Jod mittels rauchender Salpetersäure erhalten:



Sie bildet farblose, in Wasser lösliche tafelförmige Kristalle. Die Salze der Jodsäure werden als Jodate bezeichnet. Die Alkalisalze bilden sich neben den Alkalijodiden durch Eintragen von Jod in heiße Laugen.



Freie Jodsäure gibt mit Jodwasserstoff freies Jod.



Auf diese Reaktion ist die Gelbfärbung einer Lösung von Jodkalium auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zurückzuführen, wenn das Jodkalium Kaliumjodat enthält. (S. Kaliumjodid.)

Jodsäureanhydrid, J₂O₅, bildet sich durch Erhitzen von Jodsäure. Es bildet ein weißes, kristallinisches Pulver.

Überjodsäure, JO₄H, bildet sich durch Einwirkung von Jod auf Überchlorsäure.

Schwefel.*Sulfur.* S = 32,06.

Der Schwefel kommt in gediegenem Zustande in manchen vulkanischen Gegenden vor. Hauptfundort ist in Europa Italien, namentlich Sizilien. In Nordamerika sind neuerdings mächtige Lager von Schwefel im Staate Louisiana entdeckt worden. — Viel häufiger als in freiem Zustande wird der Schwefel in Verbindungen, besonders in Form von Schwefelmetallen und von schwefelsauren Salzen gefunden. Die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle führen die Namen Glanze, Kiese oder Blendn. Die wichtigsten von ihnen sind: Bleiglanz, PbS , Eisenkies, FeS_2 , Kupferkies, CuFeS_2 , und Zinkblende, ZnS . Natürlich vorkommende schwefelsaure Salze sind Gips, $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, Coelestin, SO_4Sr , Schwerspat, SO_4Ba , Kieserit, $\text{SO}_4\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$, Kainit, $\text{SO}_4\text{K}_2 + \text{SO}_4\text{Mg} + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, Aluminit, $\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, Eisenvitriol, $\text{SO}_4\text{Fe} + 7\text{H}_2\text{O}$. Außerdem ist der Schwefel ein Bestandteil vieler organischer Verbindungen, z. B. des ätherischen Senföles, der Galle und aller Eiweißsubstanzen (Eiweiß, Horn, Haare u. s. w.).

Der größte Teil des Schwefels stammte bis vor kurzem aus Italien, besonders aus Sizilien. Früher wurde er dort wegen Mangel an anderem Brennmaterial in der Weise gewonnen, daß man den Rohschwefel zu großen, meilerartigen Haufen aufschichtete, diese mit Erde oder Schlacken bedeckte und dann in Brand steckte. Der Luftzutritt wurde so reguliert, daß nur ein Teil des Schwefels verbrannte, während die Hauptmenge im geschmolzenen Zustande in tiefergelegene Gruben abgeleitet wurde und dort erstarrte. — Gegenwärtig hat man dieses verschwenderische Verfahren zum Teil verlassen und gewinnt den Schwefel durch Ausschmelzen in rationeller konstruierten Ringöfen.

Aus Italien gelangt der Schwefel meist in Form von würfelförmigen Blöcken nach Marseille und wird von dort entweder als Blockschwefel oder nach einer Umschmelzung als Stangenschwefel, oder, nachdem er zuvor einer Sublimation unterworfen wurde, als Schwefelblumen in den Handel gebracht.

Bedeutende Mengen von Schwefel kommen neuerdings aus Amerika. Im Staate Louisiana findet sich der Schwefel unter sogenanntem „schwimmenden Gebirge“, Erdmassen, die sich bei regelrechtem Bergbau immer wieder zusammenschieben, so daß die bergmännische Gewinnung des Schwefels unmöglich ist. Der Schwefel wird dort nun auf höchst sinnreiche Weise aus der Erde hervorgeholt. Man hat eiserne Röhren durch das schwimmende Gebirge hindurch bis in die Lagerstätte des Schwefels getrieben. Innerhalb dieser Röhren wird durch engere Röhren überhitzter Wasserdampf eingepreßt, der den Schwefel unter der Erde schmilzt, so daß er in den weiteren Röhren hochsteigt. In mächtigen Behältern, die aus Holz gezimmert sind, läßt man den Schwefel erstarren, um ihn dann einer weiteren Reinigung zu unterwerfen.

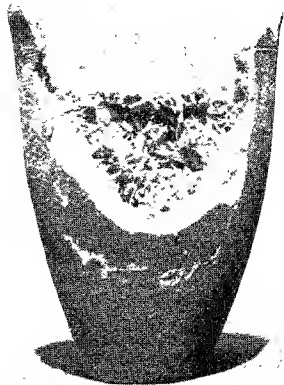
Auch in Deutschland wird Schwefel gewonnen durch Destillation von

Schwefelerzen, z. B. FeS_2 , ferner aus den Rückständen der Sodafabrikation nach dem *Leblanc*-schen Prozeß und aus den Reinigungsmassen der Leuchtgasfabriken.

Eigenschaften. Der Schwefel tritt in mehreren allotropen Modifikationen, nämlich als oktaedrischer, prismatischer und amorpher Schwefel auf:

1. Der oktaedrische, auch rhombische oder gewöhnliche oder α -Schwefel ist diejenige Modifikation, die in der Natur vorkommt. Sie wird künstlich erhalten beim Kristallisieren des Schwefels aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet durchsichtige gelbe Oktaeder und charakterisiert sich durch ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Sie ist außerdem die beständigste der Modifikationen.

Fig. 9.



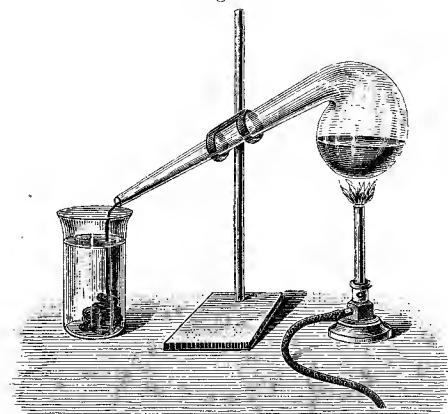
Versuch. Man löse gepulverten Stängenschwefel in Schwefelkohlenstoff und überlasse die filtrierte Lösung an einem feuersicheren (!) Orte der freiwilligen Verdunstung. (Man beachte die Gefährlichkeit des Schwefelkohlenstoffs.)

Der „gewöhnliche“ Schwefel schmilzt bei 114° zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen wird dieselbe dicker, bei 250° läßt sie sich nicht mehr gießen. Über 300° hinaus wird der Schwefel wieder dünnflüssig, bei 444° siedet er und verwandelt sich in orangegelben Schwefeldampf.

2. Der prismatische oder monokline oder β -Schwefel. Zu seiner Darstellung schmilzt man in einem hessischen Tiegel eine Quantität Schwefel und läßt an der Luft rasch erkalten. Sobald sich an der Oberfläche eine feste Decke gebildet hat, stößt man diese durch und gießt den noch flüssigen Schwefel ab. Der feste Rückstand besteht aus einem Haufwerk von prismatischen Schwefelkristallen. (Fig. 9.)

Diese Modifikation ist bei gewöhnlicher Temperatur wenig beständig. Nach einigen Tagen schon verwandelt sich der prismatische Schwefel wieder in gewöhnlichen oktaedrischen Schwefel, wobei die prismatischen Kristalle längere Zeit äußerlich ihre Form beibehalten. Sie lassen sich aber leicht durch Zerdrukken in ein kristallinisches Pulver verwandeln, welches sich unter dem

Fig. 10.



Mikroskop als aus kleinen Oktaedern bestehend erweist. In Schwefelkohlenstoff ist der prismatische Schwefel zwar löslich, beim Verdunsten der Lösung aber kristallisiert oktaedrischer Schwefel aus. Der prismatische Schwefel schmilzt erst bei 120° . Die Umwandlung des prismatischen Schwefels in oktaedrischen findet statt bei einer Temperatur unter $95,4^\circ$, oberhalb dieser Temperatur verwandelt sich oktaedrischer Schwefel in prismatischen. Bei $95,4^\circ$ sind beide Formen beständig. $95,4^\circ$ ist die „Umwandlungstemperatur“ des Schwefels.

3. Der amorphe oder plastische Schwefel. Wird Schwefel über seinen Schmelzpunkt hinaus etwa auf 230° erhitzt und dann rasch abgekühlt, also z. B. in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen, so erhält man diese Modifikation in gelben, durchscheinenden, zähen Massen,

die sich in Schwefelkohlenstoff nicht auflösen. Nach einigen Tagen zerfällt auch diese Modifikation in kleine Kristalle von oktaedrischem Schwefel. Andere Formen von amorphem Schwefel erhält man durch Fälen aus einer Lösung von Polysulfiden (s. *Sulfur praecipitatum*) und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Bromwasser oder Eisenchloridlösung. Diese amorphen Modifikationen sind zum Teil löslich, zum Teil unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Löslich ist z. B. *Sulfur praecipitatum*.

Versuch. Man destilliert Schwefel aus einer Retorte und läßt den abtropfenden geschmolzenen Schwefel in ein mit Wasser gefülltes Becherglas tropfen. (Fig. 10.) Man erhält so den plastischen amorphen Schwefel.

***Sulfur in baculis*, Stangenschwefel**, wird durch Ausgießen des geschmolzenen Blockschwefels in hölzerne Formen gewonnen und ist die im Kleinhandel bekannteste Form des Schwefels. Die Großtechnik verbraucht meist den Blockschwefel.

***Sulfur sublimatum*, Schwefelblumen, Flores Sulfuris**, werden durch Sublimation des Blockschwefels erhalten. Sie bilden ein zitronengelbes, fast geruchloses Pulver, welches aus kleinen oktaedrischen Kristallen besteht. Da der sublimierte Schwefel stets auch amorphen Schwefel enthält, so löst er sich nicht vollkommen, bisweilen sogar nur zum sehr geringen Teile in Schwefelkohlenstoff auf. Von weiteren Verunreinigungen dieser Schwefelsorte seien erwähnt: Arsenverbindungen und Schwefelsäure. Letztere rührt daher, daß bei der Sublimation des Schwefels der Sauerstoff (die Luft) nicht ganz ausgeschlossen werden kann, daher einen kleinen Teil des Schwefels zu schwefliger Säure oxydiert, aus welcher sich dann durch weitere Aufnahme von Sauerstoff Schwefelsäure bildet. Wegen ihres Gehaltes an Arsen ist diese Sorte vom inneren Gebrauch für Menschen ausgeschlossen (für die Veterinärpraxis darf sie verwendet werden); wegen des Gehaltes an Schwefelsäure darf sie niemals zu Mischungen mit Kaliumchlorat (chlorsaurem Kalium), z. B. für Feuerwerkszwecke, benützt werden, da leicht freiwillige Entzündungen solcher Mischungen eintreten.

Prüfung. Die rohen Schwefelblumen sollen beim Verbrennen höchstens 1 Proz. feuerbeständigen Rückstand hinterlassen. (Erdige Verunreinigungen.)

***Sulfur depuratum*, gereinigter Schwefel**, wird aus den rohen Schwefelblumen durch ein Reinigungsverfahren, welches die Entfernung der Schwefelsäure und des Schwefelarsens, das in Ammoniak löslich ist, bezweckt, dargestellt.

Darstellung. 10 T. vorher gesiebter Schwefelblumen werden mit 7 T. Wasser und 1 T. Ammoniakflüssigkeit angerührt und unter öfterem Umrühren einen Tag lang stehen gelassen. Man bringt die Mischung hierauf in einen Spitzbeutel, wäscht den Schwefel gut aus, trocknet ihn schließlich, in dünnen Schichten ausgebreitet, bei 40–50° möglichst rasch und schlägt ihn endlich nochmals durch ein Sieb.

Er bildet ein hellgelbes (Schwefelblumen sind zitronengelb), trockenes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. In Schwefelkohlenstoff ist der gereinigte Schwefel ebensowenig vollständig löslich wie die

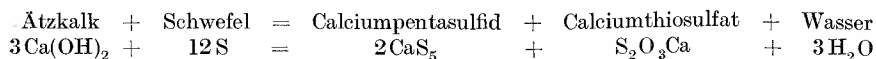
als Ausgangsmaterial benützten Schwefelblumen. Der gereinigte Schwefel ist stets ganz trocken und in gut verschlossenen Gläsern, nicht etwa in Kruken oder Beuteln aufzubewahren, da er in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit sich allmählich wieder oxydiert und dann wiederum kleine Mengen Schwefelsäure enthält (Zerfressen von Papierbeuteln!).

Prüfung. Beim Erhitzen soll er mit Hinterlassung von höchstens 1 Proz. Rückstand verbrennen; mit Natronlauge erwärmt soll er sich auflösen (feuerbeständiger oder unlöslicher Rückstand könnte aus Sand, Ton oder Gips etc. bestehen). — Mit Wasser befeuchtet, soll er blaues Lackmuspapier nicht röten (Schwefelsäure). — Wird 1 T. Schwefel mit 20 T. Ammoniakflüssigkeit digeriert, so darf das Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure sich nicht gelb färben, auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (Arsensulfid, As_2S_3 , und Arsenige Säure, As_2O_3 ; beruht darauf, daß Arsensulfid und Arsenige Säure in Ammoniak löslich sind und daß ersteres durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt wird, letzteres auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser Arsensulfid liefert.)

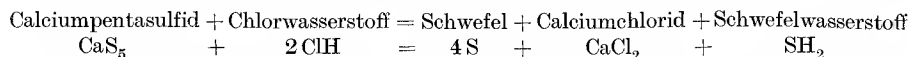
Sulfur praecipitatum, Schwefelmilch, Lac Sulfuris. Die Darstellung dieses Präparates beruht auf der Fähigkeit des Schwefels, mit Alkalien und Erdalkalien Polysulfide zu bilden, welche durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Darstellung. 500 T. gebrannter Kalk werden mit 300 T. Wasser gelöscht; man fügt alsdann 1000 T. Schwefel sowie 12000 T. Wasser hinzu und kocht eine Stunde lang. Hierauf läßt man absetzen, filtriert die Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und setzt zu dem Filtrat (nicht umgekehrt!) unter Umrühren in kleinen Portionen etwa 900 T. offiz. Salzsäure (von 25 Proz.) hinzu. Man hört mit dem Säurezusatze auf, wenn die gelbe Lösung farblos wird und nicht mehr alkalisch reagiert.

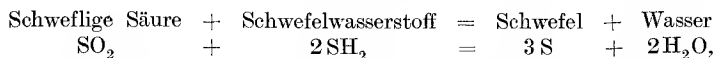
Durch das Kochen des Ätzkalks mit dem Schwefel entstehen nach folgender Gleichung Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat:



Durch den Zusatz der Salzsäure werden beide Verbindungen, zuerst aber das braunrot gefärbte Calciumpentasulfid, unter Abscheidung von Schwefel zerlegt.



Hört man also mit dem Zusatz von Salzsäure auf, sobald die Lösung farblos ist und nur noch schwach alkalisch reagiert, so ist nur das Calciumpentasulfid zersetzt worden. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure würde auch das Calciumthiosulfat unter Freiwerden von Schwefel und Entweichen von schwefliger Säure zersetzt werden. Die letztere würde mit dem freiwerdenden Schwefelwasserstoff zwar ebenfalls Schwefel bilden:



aber der so entstandene Schwefel ist nicht so fein verteilt wie das Sulfur praecipitatum, auch in Schwefelkohlenstoff nicht löslich, daher vermeidet man dessen Bildung.

Würde man die Calciumpentasulfidlauge in die Salzsäure gießen, so könnten sich die öartigen, widerlich riechenden Wasserstoffpolysulfide H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_5 bilden, welche dem präzipitierten Schwefel einen nicht zu beseitigenden üblen Geruch erteilen würden.

Der präzipitierte Schwefel wird nach dem Absetzen gesammelt, mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und dann, wie unter *Sulfur depuratum* angegeben, getrocknet und aufbewahrt.

Der präzipitierte Schwefel bildet ein äußerst zartes, amorphes, gelblich-weißes Pulver, welches in reinem Zustande weder Geruch noch Geschmack besitzt. Bei einem geringen Feuchtigkeitsgehalt nimmt er schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff an. Er ist in Schwefelkohlenstoff leicht und vollständig löslich.

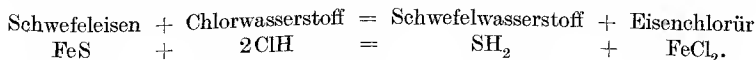
Prüfung. In einem offenen Porzellantiegel erhitzt, soll er ohne wägbaren Rückstand verbrennen (Calciumverbindungen infolge mangelhaften Auswaschens). — Nach dem Befeuchten mit Wasser soll er blaues Lackmuspapier nicht röten (Schwefelsäure infolge mangelhafter Aufbewahrung, Salzsäure, wenn nicht genügend ausgewaschen wurde). — Wird 1 T. mit 20 T. Ammoniakflüssigkeit bei 35–40° digeriert, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Gelbfärbung zeigen, auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (Arsen, s. *Sulfur depuratum*).

Schwefel und Wasserstoff.

Mit dem Wasserstoff vereinigt sich der Schwefel zu mehreren Verbindungen, von denen jedoch im freien Zustande nur eine, der Schwefelwasserstoff, SH_2 , genauer bekannt ist.

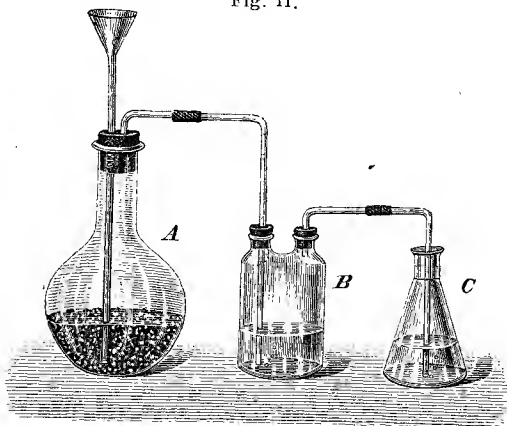
Schwefelwasserstoff, SH_2 , kommt in vulkanischen Gasen, ferner in einigen natürlichen Quellen, z. B. in den Aachener und anderen, außerdem in den Darmgasen der Menschen und Tiere vor. Er bildet sich bei der Fäulnis gewisser schwefelhaltiger organischer Substanzen, wie Eiweiß, ist daher in faulenden Eiern enthalten, deren üblen Geruch er bedingt.

Praktisch gewinnt man den Schwefelwasserstoff in genügender Reinheit durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf gewisse Schwefelmetalle. In der Regel benützt man künstlich dargestelltes Schwefeleisen, FeS , und verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, von denen die Salzsäure vorzuziehen ist, weil das entstehende Ferrochlorid nicht so leicht auskristallisiert wie das im anderen Falle sich bildende Ferrosulfat.



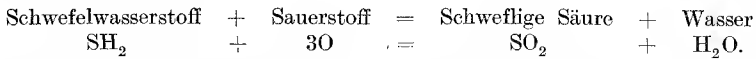
Der einfachste Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff ist in Fig. 11 abgebildet. Der Kolben A wird mit Schwefeleisen in haselnußgroßen Stücken beschickt, durch das Trichterrohr läßt man die Säure zufließen. Die Reaktion erfolgt schon in der Kälte lebhaft, das entwickelte Gas gelangt in die Waschflasche B und kann entweder als solches aufgefangen oder in die mit Wasser gefüllte Vorlage C geleitet werden. — Hat man öfter mit Schwefelwasserstoff zu arbeiten, so empfiehlt sich die Anschaffung eines sogenannten konstanten Apparates, welcher stets zur sofortigen Benützung fertig ist. In Fig. 12 ist der in allen Laboratorien gebrauchte Kipp'sche Apparat abgebildet.

Fig. 11.



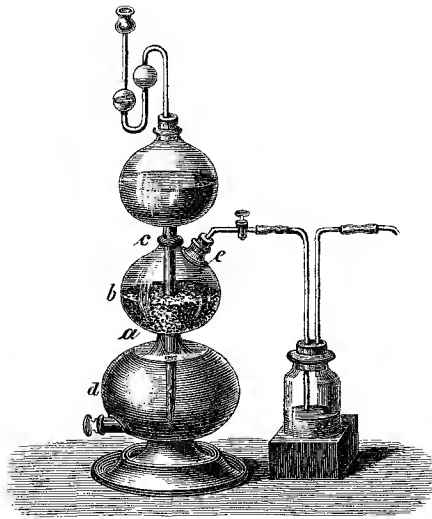
Die zwei Glaskugeln a und b sind durch einen engen Hals miteinander verbunden; in den Tubus e der mittleren Kugel b ist luftdicht die lange Röhre der oberen Kugel eingeschliffen. Man beschickt die Kugel b durch den Tubus a mit Schwefeleisen. Gießt man nun in die obere Kugel Säure ein, so dringt dieselbe bei geöffnetem Glashahn in die mittlere Kugel ein, und die Gasentwicklung beginnt. Will man dieselbe unterbrechen, so schließt man den Glashahn. Durch den Druck des entwickelten Gases wird nun die Säure aus der Kugel b entfernt und zum Teil in die Kugel a, zum Teil in die oberste Kugelgedrängt. Der Tubus d dient, um die Säure abzulassen, falls sie verbraucht sein sollte. Sobald der Glashahn geöffnet wird, liefert der Apparat wieder Schwefelwasserstoffgas.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Entzündet verbrennt er mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser.



Bei 15° löst 1 Vol. Wasser etwa 3 Vol. Schwefelwasserstoff. Eine solche gesättigte Lösung des Gases in Wasser ist das bekannte Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrosulfurata*). Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs wird das Schwefelwasserstoffwasser unter Abscheidung von Schwefel zer-
setzt und dadurch unwirksam: $\text{SH}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$. Eingeatmet wirkt

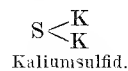
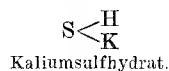
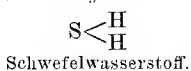
Fig. 12.



der Schwefelwasserstoff schon in kleinen Mengen giftig; man hüte sich, jemand zum Scherz Schwefelwasserstoffgas riechen bzw. aufatmen zu lassen, da infolgedessen schon plötzliche Todesfälle beobachtet wurden!

In chemischer Hinsicht ist der Schwefelwasserstoff ein kräftiges Reduktionsmittel; so werden durch ihn in saurer Lösung Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Chromsäure in Chromoxyd übergeführt. Bei den Reduktionen durch Schwefelwasserstoff wird, wie schon früher erwähnt wurde, Schwefel abgeschieden. — Ferner ist der Schwefelwasserstoff im wahrsten Sinne des

Wortes eine Säure, so daß man ihn sehr zweckmäßig Schwefelwasserstoffsäure nennen könnte. Und zwar ist er eine zweibasische Säure, denn seine beiden Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Wird nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt, so erhält man die sauren Salze des Schwefelwasserstoffs oder die „Sulphydrate“, durch Ersetzung beider H-Atome mit Metall resultieren die neutralen Salze oder die „Sulfide“.



Während nun die Sulfide der Leichtmetalle (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg) in Wasser leicht löslich sind, sind die Sulfide der Schwermetalle in Wasser, zum Teil auch in verdünnten Säuren, unlöslich. Diese Tatsache ist von der analytischen Chemie zu einer Untersuchungsmethode auf Substanzen unbekannter Zusammensetzung verwertet worden. Da nämlich die einzelnen Sulfide der Schwermetalle sich untereinander wiederum gegen gewisse Reagentien verschieden verhalten, so gelingt mit Hilfe des Schwefelwasserstoffes die Trennung, bezw. Erkennung fast aller bekannten Elemente nebeneinander (s. den Abschnitt „Qualitative Analyse“).

Reaktion auf Schwefelwasserstoff: Bleiacetatpapier wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt (Bildung von Bleisulfid, PbS).

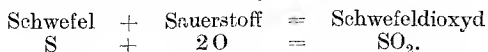
Polyschwefelwasserstoffe. Wie der Sauerstoff, so geht auch der Schwefel mit dem Wasserstoff mehrere Verbindungen ein. Dieselben sind jedoch mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffes bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten worden. Dagegen kennt man eine Anzahl von Salzen näher, welche sich von Polyschwefelwasserstoffen, S_2H_2 , S_3H_2 , S_4H_2 , ableiten. Versucht man, aus diesen Salzen die Polyschwefelwasserstoffe durch Säuren in Freiheit zu setzen, so scheiden sich ölige Flüssigkeiten von außerordentlich widerlichem Geruch und giftigen Eigenschaften ab, welche sehr bald in Schwefelwasserstoff und freien Schwefel zerfallen.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

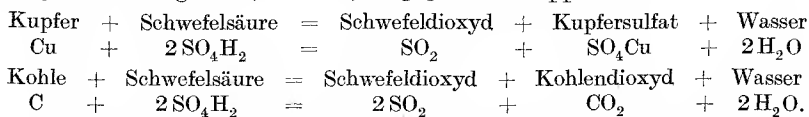
Mit Sauerstoff vereinigt sich der Schwefel direkt zu zwei Verbindungen, Schwefeldioxyd, SO_2 , und Schwefeltrioxyd, SO_3 . Außerdem sind noch zwei Sauerstoffverbindungen dargestellt worden, welche für uns aber kein Interesse besitzen: Schwefelsesquioxyd, S_2O_3 , und Schwefelheptoxyd, S_2O_7 (Überschwefelsäureanhydrid).

Im Schwefeldioxyd ist der Schwefel vierwertig: $O=S=O$, im Schwefeltrioxyd sechswertig: $O=S\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$.

Schwefeldioxyd, SO_2 , Schwefligsäureanhydrid, bildet sich durch direkte Vereinigung von Schwefel und Sauerstoff beim Verbrennen von Schwefel und vielen schwefelhaltigen Verbindungen.

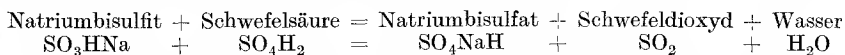


In der Großtechnik wird es durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelerzen, besonders Eisenkies oder Kupferkies an der Luft erhalten. Kleine Mengen stellt man zweckmäßig dar durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer oder Kohle in dem für die Darstellung des Chlorgases (s. S. 36) angegebenen Apparat:



Sehr bequem erhält man kleine Mengen von Schwefeldioxyd durch Zersetzen einer Lösung von Natriumbisulfit mit konzentrierter Schwefelsäure,

indem man letztere aus einem Tropftrichter in die in einem Kolben befindliche konzentrierte Bisulfidlösung eintropfen läßt. Es läßt sich hierzu der in Fig. 6 S. 45 abgebildete Apparat verwenden.

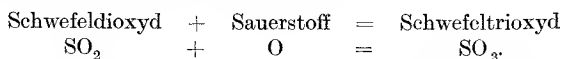


Will man Schwefeldioxyd als Gas auffangen, so muß dieses über Quecksilber geschehen, da es in Wasser zu leicht löslich ist.

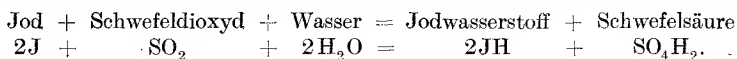
Eigenschaften. Schwefeldioxyd ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Gas von erstickend stechendem Geruch. (Der beim Anzünden geschwefelter Streichhölzer sich entwickelnde, unangenehme Geruch beruht auf Bildung von SO_2 .) Bei -10° unter normalem Druck (760 mm), oder bei 3 Atmosphären Druck und normaler Temperatur (15°) verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit, welche unter dem Namen „flüssige schweflige Säure“ fabrikmäßig dargestellt wird. Diese verdampft schon bei -8° und entzieht dabei ihrer Umgebung eine große Wärmemenge, erzeugt also Kälte. Aus diesem Grunde wird die flüssige schweflige Säure zur Fabrikation von **Kunsteis**, bezw. zur Erzeugung niedriger Temperaturen verwendet.

Das Schwefeldioxyd ist selbst nicht brennbar, es unterhält auch die Verbrennung anderer Körper nicht; im Gegenteil, brennende Körper verlöschen in diesem Gase. Man versucht aus diesem Grunde bisweilen Kaminbrände dadurch zu ersticken, daß man in den unteren Teilen des in Brand geratenen Kamines (im Keller) kleine Mengen Schwefel entzündet. Auch die Atmung vermag es nicht zu unterhalten, es wirkt daher auf kleine Tiere als Gift; ebenso tötet die wäßrige Lösung schon in starker Verdünnung viele Mikroorganismen und auch höhere Tiere (Schwefeln von Weinfässern, Töten von Insekten durch brennende Schwefelhölzer, Töten von Ratten auf Schiffen durch Ausströmenlassen von flüssigem Schwefeldioxyd). Auf die meisten organischen Farbstoffe, namentlich auf Pflanzenfarbstoffe, z. B. Lackmus, wirkt es entfärbend ein, indem es dieselben reduziert. Es beruht hierauf die Anwendung von brennenden Schwefelfäden zum Entfernen von Obst- und Weinflecken aus Wäsche, die Benützung von schwefliger Säure und ihrer Salze in der Papierfabrikation zum Bleichen der Zellulose, in der Strohhutfabrikation, zum Bleichen der Badeschwämme u. s. w.

In chemischer Hinsicht ist das Schwefligsäureanhydrid ein energisches **Reduktionsmittel**, indem es die Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen und in Schwefelsäure überzugehen.



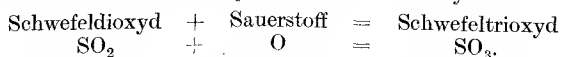
Es reduziert z. B. Chromsäureverbindungen zu Chromoxydverbindungen, Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Manganoxydulsalz und entfärbt Jodlösung unter Bildung von Jodwasserstoff.



Bei diesen Reaktionen wird die schweflige Säure selbst zu Schwefelsäure oxydiert, welche letztere alsdann leicht nachzuweisen ist.

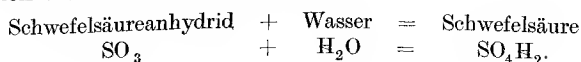
Andererseits aber kann die schweflige Säure durch noch kräftigere Reduktionsmittel selbst reduziert werden; so wird sie durch naszierenden Wasserstoff in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Schwefeltrioxyd, SO_3 , Schwefelsäureanhydrid, bildet sich durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff durch Vermittlung von sogenannten „Kontaktsubstanzen“ oder „Katalysatoren“. Solche sind in diesem Falle besonders feinverteiltes Platin (Platinschwamm, Platinasbest), dann auch Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd.



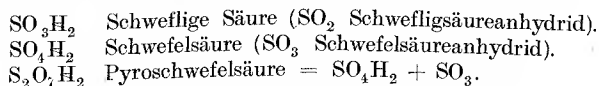
Dieses sogenannte **Kontaktverfahren** ist zur Zeit so ausgebildet, daß es mit seiner Hilfe möglich ist, im großen Schwefeltrioxyd direkt aus Röstgasen, welche schweflige Säure enthalten, zu gewinnen. Zu diesem Zwecke leitet man die Schwefeldioxyd und Luft enthaltenden Röstgase bei etwa 400° über platinirten Asbest oder andere Kontaktsubstanzen, wodurch die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd ohne weiteres vor sich geht.

Kleine Mengen Schwefeltrioxyd gewinnt man zweckmäßig durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure (s. S. 80) in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase. Das Schwefeltrioxyd entweicht gasförmig und wird in einer gut gekühlten, trockenen Vorlage verdichtet. Es bildet asbestartige, weiße, sehr hygroskopische Prismen, welche im trockenen Zustande gegen Lackmusfarbstoff indifferent sind, und zwar aus dem Grunde, weil das Schwefeltrioxyd keine Säure ist. In Wasser löst es sich unter zischendem Geräusch und unter Erwärmung zu Schwefelsäure auf, die wäßrige Lösung rötet daher den blauen Lackmusfarbstoff.

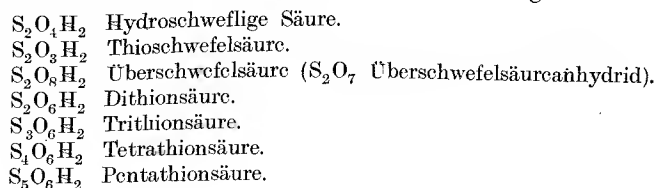


Die Säuren des Schwefels.

Von den beiden beschriebenen Sauerstoffverbindungen des Schwefels leiten sich drei Säuren ab.



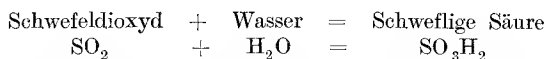
Außer diesen drei Säuren kennen wir aber noch eine ganze Anzahl weitere:



Die letzteren Säuren sind in freiem Zustande sehr unbeständig. In Form ihrer Salze sind sie aber beständig.

Schweflige Säure, SO_3H_2 .

In reinem, wasserfreien Zustande ist diese Säure nicht bekannt, da sie sehr leicht in das Anhydrid, SO_2 , und Wasser zerfällt. Eine wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd, in der man die Existenz der schwefligen Säure annehmen kann,



gibt beim Erwärmen Schwefeldioxyd ab, und durch Kochen läßt sich dieses aus der Lösung vollständig austreiben.

Dagegen sind zahlreiche Salze bekannt, welche sich von dieser Säure ableiten.

Da die schweflige Säure 2 Wasserstoffatome enthält, die beide durch Metalle ersetzbar sind, ist sie eine zweibasische Säure, welche neutrale und saure Salze bildet. Die Salze werden als *Sulfite* bezeichnet. Durch stärkere Säuren, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, werden die Salze der schwefligen Säure sehr leicht zerlegt unter Freiwerden von Schwefeldioxyd. Man benützt deshalb die Salze der schwefligen Säure auch zur Darstellung von Schwefeldioxyd im kleinen (s. S. 71).

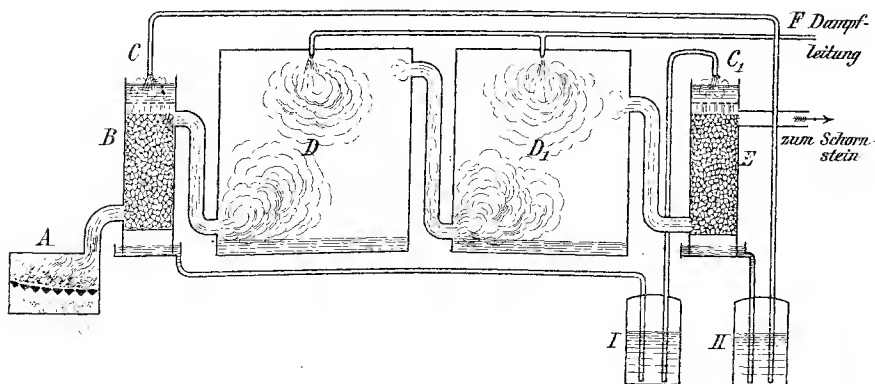
Das Ergänzungsbuch des Arzneibuches hat unter der Bezeichnung *Acidum sulfurosum* eine 10prozentige wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd aufgenommen. Spezifisches Gewicht bei $15^\circ = 1,052$.

Schwefelsäure, SO_4H_2 . Sie kommt im freien Zustande in der Natur nur ausnahmsweise und dann in großer Verdünnung vor. So ist sie in einigen Gewässern, die in der Nähe von Vulkanen entspringen, z. B. im *Rio Vinagre*, enthalten. Letzterer, ein Fluß in Südamerika, soll täglich 37 600 kg freier Schwefelsäure dem Meere zuführen. An Metalle gebunden in Form von Salzen findet sie sich weit verbreitet und in großen Mengen (s. S. 65).

Die Darstellung geschah früher ausschließlich durch Destillation von Eisenvitriol — daher ihr älterer Name Vitriolöl, *Oleum Vitrioli* —; gegenwärtig wird die Hauptmenge nach dem sogenannten *Bleikammerverfahren* durch Oxydation von Schwefeldioxyd gewonnen: Durch Verbrennen von Schwefel, oder durch Rösten von schwefelhaltigen Mineralien, z. B. *Eisenkies* (Pyrit), *Kupferkies*, wird Schwefeldioxyd erhalten, und dieses in den *Bleikammern*, d. h. aus Bleiplatten gebildeten Räumen von der Größe eines mäßigen Hauses, durch Vermittlung von Salpetersäure bei Gegenwart von Luft und Wasserdampf zu Schwefelsäure oxydiert, und zwar wirkt die Salpetersäure lediglich als Überträger des Luftsauerstoffs.

Die Einrichtung einer Schwefelsäurefabrik gibt rein schematisch, von allem für das Verständnis des Vorganges unnötigen Beiwerk entkleidet, die Zeichnung Fig. 13 wieder:

Fig. 13.



Die wesentlichen Teile der Einrichtung sind folgende:

- I. Der Röstofen (oder mehrere), in welchem das Schwefeldioxyd erzeugt wird.
- II. Der Glover turm, ein mit säurefesten Steinen ausgefüllter Turm, in welchem das Schwefeldioxyd mit Schwefelsäure zusammentrifft, welche Stickstoffoxyde, sogenannte nitrose Gase, enthält.
- III. Die Bleikammern, in denen das mit den nitrosen Gasen gemischte Schwefeldioxyd mit Luft und Wasserdampf zusammentrifft und die Bildung der Schwefelsäure stattfindet.
- IV. Der Gay-Lussac turm, ein mit säurefesten Steinen gefüllter Turm, in welchem die aus den Bleikammern entweichenden nitrosen Gase von verdünnter Schwefelsäure aufgenommen werden.

Der bei dem Prozeß eintretende Verlust an Stickstoffoxyden wird durch Einführung von konzentrierter Salpetersäure ersetzt.

In den Ofen A werden die schwefelhaltigen Materialien bei Luftzutritt verbrannt oder geröstet. Das Gemenge von Schwefeldioxyd + Luft gelangt durch den Abzugskanal in den aus Blei hergestellten und mit säurefesten Steinen ausgesetzten Glover turm B. Dieser wird von C aus mit sogenannter „Nitrose“ berieselt, d. h. einer Schwefelsäure, welche mit höheren Oxyden des Stickstoffs, Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd, gesättigt ist. Der herabrieselnden kalten Nitrose wird das heiße Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft entgegengeführt.

Es tritt nun folgendes ein: Das heiße Gasmisch ($\text{SO}_2 + \text{Luft}$) wird von der kalten Nitrose abgekühlt, diese aber selbst erwärmt. Infolge dieser Erwärmung gibt die „Nitrose“ ihren Gehalt an Stickstoffoxyden ab. In die anstoßende Bleikammer D tritt also jetzt ein Gasmisch ein, welches nunmehr besteht aus Schwefeldioxyd, Luft und Stickstoffoxyden. Dieses Gemisch durchstreicht nun die zu einem System verbundenen Bleikammern, in welche durch eine besondere Dampfleitung F Wasserdampf eingeblasen wird. Durch die Einwirkung der Stickstoffoxyde und des Wasserdampfes vollzieht sich nun in den Bleikammern die Umwandlung des Schwefeldioxyds zu Schwefelsäure, welche sich am Grunde der Kammern als „Kammersäure“ ansammelt. Aus der letzten Kammer gelangen die Gase in den Gay-Lussac turm E. Im Glover turm, in welchem auch schon ein Teil des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure verwandelt wird, sowie in den ersten Kammern werden durch den Schwefelsäureprozeß die eingeführten höheren Stickstoffoxyde zu niederen Stickstoffoxyden (NO) reduziert. In den letzten Kammern tritt

durch die Einwirkung der zugeführten Luft wieder eine Regenerierung zu höheren Stickstoffoxyden ein, welche nun aus der letzten Kammer entweichen würden. Diese höheren Stickstoffverbindungen zurückzuhalten und für den Prozeß wieder nutzbar zu machen, ist die wichtige Funktion des Gay-Lussacturmes. Derselbe ist ganz ähnlich wie der Gloverturn konstruiert, d. h. er ist ein mit säurefesten Steinen ausgesetzter Bleiturn. Von C_1 her wird der Gay-Lussacturm mit kalter Schwefelsäure berieselt. Diese Schwefelsäure nun beladet sich beim Zusammentreffen mit den aus der letzten Bleikammer austretenden Gasen mit den in diesen enthaltenen Stickstoffoxyden (N_2O_3 , N_2O_4) und wird, indem sie sich mit letzteren sättigt, allmählich zu „Nitrose“, welche in dem Gefäß II sich sammelt.

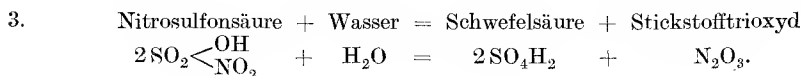
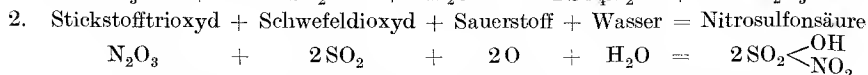
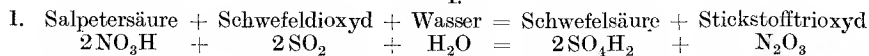
Nun findet folgender Kreislauf statt: Die aus dem Gay-Lussacturm abfließende, in dem Druckgefäß („Montejus“) II sich ansammelnde Nitrose wird durch eine Druckleitung über C nach dem Gloverturn B gedrückt. Im Gloverturn gibt sie ihre Stickstoffoxyde ab und fließt als stickstofffreie Schwefelsäure nach dem Gefäß I. Aus diesem wird sie durch C_1 nach dem Gay-Lussacturm E befördert und fließt aus diesem als „Nitrose“ wieder in das Gefäß II. Die Stickstoffoxyde bleiben also im Betriebe, statt in den Schornstein zu entweichen. In dieser Weise also wird ein Verlust an Stickoxyden möglichst vermieden.

Theoretisch könnte man mit der nämlichen Menge Salpetersäure fortdauernd Schwefelsäure herstellen, indessen sind kleine Verluste von Stickstoffoxyden unvermeidlich, weil die Reduktion derselben so weit gehen kann, daß sich Stickoxydul und selbst freier Stickstoff bilden. Diese lassen sich durch den Sauerstoff der eingeführten Luft nicht wieder in höhere Stickoxyde umwandeln und sind deshalb für den Prozeß verloren, deshalb läßt man stets eine geringe Menge konzentrierter Salpetersäure in die erste Bleikammer einfließen.

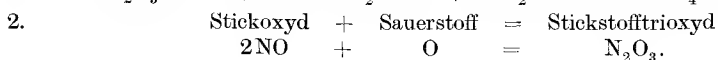
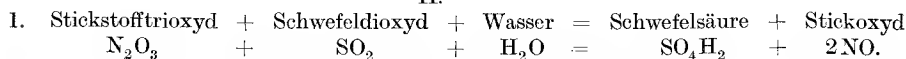
Erklärung der Schwefelsäurebildung.

Der in den Bleikammern vorsichgehende chemische Prozeß ist seinem ganzen Verlauf nach noch nicht vollkommen aufgeklärt. Jedenfalls finden eine ganze Anzahl von chemischen Prozessen statt, von denen die wichtigsten durch die nachstehenden Gleichungen sich wiedergeben lassen.

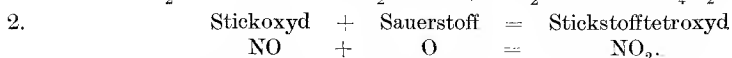
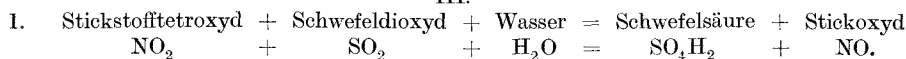
I.



II.



III.



Als hauptsächlichster Vorgang darf der durch die Gleichungen unter I wiedergegebene angesehen werden.

Die nach der Gleichung I 2 sich bildende Nitrosulfonsäure oder Nitro-

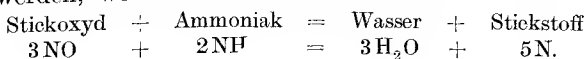
sy l s c h w e f e l s ä u r e scheidet sich bei Mangel an Wasserdampf in den Bleikammern aus (Bleikammerkristalle). Sie bildet farblose, bei 73° schmelzende Kristalle, welche durch Wasser im Sinne der Gleichung I 3 zersetzt werden.

Die aus den Bleikammern abgelassene Rohsäure, die sogenannte „K a m m e r s ä u r e“, hat etwa das spezifische Gewicht 1,50 und enthält ca. 60 Proz. SO_4H_2 . Für viele Industriezweige ist sie direkt verwendbar, so für Soda-, Pottasche- und Düngerfabriken. Für andere Zwecke aber muß sie einer Konzentration und Reinigung unterworfen werden.

Zur Konzentration wird die Kammersäure bei etwa 200° zunächst in Bleipfannen — großen viereckigen, flachen Kästen aus Blei — eingedampft, bis sie das spezifische Gewicht 1,72 erreicht hat. Sie enthält dann etwa 80 Proz. SO_4H_2 und wird „P f a n n e n s ä u r e“ genannt. Eine höhere Konzentration läßt sich in Bleipfannen nicht erreichen, da diese von konzentrierter Schwefelsäure stark angegriffen werden. Die Pfannensäure wird hierauf in Destillierblasen von Platin auf etwa 325° erhitzt, wobei sie die Hauptmenge des ihr noch anhaftenden Wassers abgibt. Aus dem Platin-kessel wird die Säure durch abgekühlte gußeiserne Röhren direkt in Ballons abgefüllt und mit einem Gehalt von 91—92 Proz. SO_4H_2 bei einem spezifischen Gewicht von 1,83 als „e n g l i s c h e S c h w e f e l s ä u r e“ in den Handel gebracht. Fabriken, welche nicht im Besitze eines Platinkessels sind, nehmen die Konzentration in Glasballons vor.

D a s K o n t a k t v e r f a h r e n. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Bleikammerprozeß durch das sogenannte Kontaktverfahren einmal verdrängt werden wird. Wie auf S. 73 angegeben ist, erhält man glatt Schwefelsäureanhydrid SO_3 , wenn man die SO_2 enthaltenden Röstgase mit einem Überschuß von Luft über erhitzten platinieren Asbest leitet. Das entstandene Schwefelsäureanhydrid SO_3 wird von konzentrierter Schwefelsäure vollkommen absorbiert und dieses so gewonnene Produkt läßt sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser auf jede Konzentration verdünnen. Zur Zeit dient aber das Kontaktverfahren hauptsächlich zur Darstellung von Schwefeltrioxyd und von rauchender Schwefelsäure (s. S. 80).

Die e n g l i s c h e S c h w e f e l s ä u r e enthält als hauptsächliche Verunreinigungen Bleisulfat, Arsenverbindungen und Oxyde des Stickstoffs. Um aus der rohen eine reine Säure zu gewinnen, versetzt man sie zunächst, um etwa vorhandene arsenige Säure in nicht flüchtige Arsensäure umzuwandeln, mit ungefähr 1 Proz. Salpetersäure und unterwirft sie der Destillation. Diese wird im Fabrikbetriebe aus Platingefäßen vorgenommen, gläserne Gefäße sind nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln anwendbar, weil in ihnen die Schwefelsäure beim Erhitzen stark stößt. Bei der Destillation geht zuerst das Wasser der englischen Schwefelsäure über. Sobald dasselbe zum größten Teile entfernt ist, fügt man der Schwefelsäure etwas Ammoniumsulfat zu; es destilliert nun bei weiterem Erwärmen bei 325° reine Schwefelsäure über, da Bleisulfat und Arsensäure nicht flüchtig sind, die Oxyde des Stickstoffs aber durch das Ammoniumsulfat in freien Stickstoff übergeführt werden, welcher als solcher entweicht.



Das Auffangen der übergehenden Schwefelsäure erfolgt in einer nicht gekühlten Vorlage. Es genügt zum Verdichten der dampfförmigen Schwefelsäure die Abkühlung durch die umgebende Luft, auch würden besonders abgekühlte Vorlagen, falls sie aus Glas wären, infolge der bedeutenden Temperaturdifferenz springen.

Die so dargestellte reine Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, ölige, in der Hitze flüchtige Flüssigkeit. Sie ist nicht vollkommen wasserfrei, sondern enthält immer noch etwa 1,5 Proz. Wasser und zeigt das spezifische Gewicht bei $15^{\circ} = 1,842$. Wird diese Säure stark abgekühlt (unter 0°), so scheidet sich wasserfreie Schwefelsäure in farblosen Kristallen aus, die beim Erwärmen wieder schmelzen. Bei stärkerem Erwärmen gibt die wasserfreie Schwefelsäure so lange Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) ab, bis sie wieder aus 98,5 Proz. Schwefelsäure und 1,5 Proz. Wasser besteht. Die reine Schwefelsäure des Handels enthält gewöhnlich 94—98 Proz. SO_4H_2 (spezifisches Gewicht 1,836—1,840).

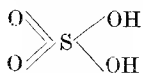
Mit Wasser und Alkohol läßt sich Schwefelsäure in jedem Verhältnis klar mischen; dabei ist starke Erwärmung und Kontraktion der Gemische zu beobachten. Unter Kontraktion ist die Erscheinung zu verstehen, daß z. B. 50 Volumen Schwefelsäure und 50 Volumen Wasser weniger als 100 Volumen verdünnte Schwefelsäure geben. Beim Mischen von Wasser oder Alkohol mit Schwefelsäure ist die Säure stets in dünnem Strahle in das Verdünnungsmittel unter Umrühren einzugießen. Man darf nicht umgekehrt verfahren, etwa das Wasser oder den Alkohol in die Schwefelsäure gießen wollen. In diesem Falle könnte sich die Temperatur des Gemisches bis über 100° steigern, und das alsdann verdampfende Wasser oder der verdampfende Alkohol würden ein gefährliches Umherspritzen der Schwefelsäure veranlassen.

Die Schwefelsäure hat große Neigung, Wasser aufzunehmen. Sie zieht schon aus der Luft begierig Wasser an — sie ist hygroskopisch —, und in offenen oder schlecht geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, nimmt die Schwefelsäure an Volum zu, ihr Gehalt an Schwefelsäure nimmt stetig ab, ihr spezifisches Gewicht wird niedriger. Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften benützt man die konzentrierte Schwefelsäure zum Trocknen vieler Gase, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor u. a. m., aus dem gleichen Grunde dient sie zum Füllen von Exsikkatoren, d. h. Vorrichtungen, in denen einem Körper Feuchtigkeit durch trockene Luft bei mittlerer Temperatur entzogen wird. Aus dem gleichen Grunde zieht auch die zwischen Hals und Stopfen der Schwefelsäuregefäße hängen gebliebene Schwefelsäure aus der Luft Feuchtigkeit an, wird sehr dünnflüssig und tropft alsdann leicht ab. Auf viele organische Körper, welche die Elemente des Wassers enthalten, wirkt sie energisch ein. Sie entzieht denselben Wasser. Aus diesem Grunde werden Zucker, Papier, Zellulose, Kork, Stärke u. a. von Schwefelsäure verkohlt.

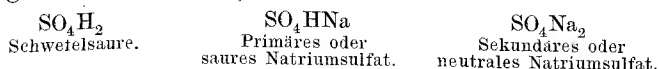
Die Schwefelsäure treibt fast alle anderen Säuren aus ihren Metallver-

bindungen (Salzen) aus und dient daher zur Darstellung der Salzsäure, der Salpetersäure, der Chromsäure, Borsäure, Essigsäure und anderer Säuren.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, weil beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind. Der Schwefel ist hier wie im Schwefeltrioxyd sechswertig. Die Konstitution der Schwefelsäure ist demnach folgende:



Durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch Metalle entstehen die Salze der Schwefelsäure, welche „Sulfate“ genannt werden. Wird nur ein H-Atom durch Metall ersetzt, so entstehen die primären oder sauren Sulfate, die auch Bisulfate genannt werden. Durch Vertretung beider H-Atome ergeben sich die sekundären oder neutralen Sulfate.



Reaktionen. Die (mit Wasser verdünnte) Schwefelsäure gibt mit Baryumsalzlösungen einen weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat, SO_4Ba ; mit Bleisalzen gibt sie einen weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Bleisulfat, SO_4Pb , der in Natronlauge und basisch-weinsaurem Ammonium leicht löslich ist.

Das Arzneibuch hat sowohl die rohe Schwefelsäure (sogenannte englische) als auch die reine Säure aufgenommen.

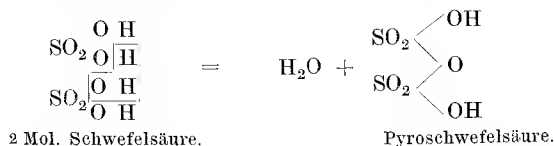
Acidum sulfuricum crudum ist die sogenannte englische Schwefelsäure des Handels. Ursprünglich farblos, nimmt sie durch Hineinfallen von Staub, Holzstückchen, Kork oder Stroh sehr bald eine dunklere Färbung an. Ihr spezifisches Gewicht betrage nicht weniger als 1,830, entsprechend einem Gehalte von mindestens 91 Proz. SO_4H_2 . Sie ist in der Regel durch Bleisulfat, nicht unbeträchtliche Mengen Arsen (s. S. 32), Oxyde des Stickstoffs und durch Chlor verunreinigt. Verdünnt man sie mit Wasser oder Alkohol, so scheidet sich das in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Bleisulfat als weißer Niederschlag ab.

Acidum sulfuricum, reine Schwefelsäure, wird durch Destillation der rohen Säure gewonnen. Die Säure soll farblos sein. Das spezifische Gewicht soll 1,836—1,840 betragen, entsprechend einem Gehalt von 94—98 Proz. SO_4H_2 .

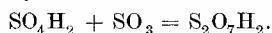
Prüfung. Die Identität ergibt sich durch das Auftreten eines weißen Niederschlages, SO_4Ba , auf Zusatz von Baryumnitratlösung zu der mit Wasser stark verdünnten Säure. Die mit der 5fachen Raummenge Weingeist vorsichtig verdünnte Säure soll auch nach längerer Zeit keine Trübung zeigen (Bleisulfat, welches in konzentrierter Schwefelsäure etwas löslich, in Alkohol aber unlöslich ist). — Werden zu 10 ccm einer mit der 5fachen Raummenge Wasser verdünnten Schwefelsäure 3—4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) gegeben, so soll in der Kälte nicht sofort Entfärbung eintreten (schweflige Säure, salpetrige Säure). — Nach dem Verdünnen mit dem 20fachen Volumen Wasser soll sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, gelber Niederschlag = Arsen), noch durch Silbernitrat (weißer Niederschlag = Chlor)

verändert werden. — Wird auf 2 cem konzentrierte Schwefelsäure 1 cem Ferrosulfatlösung vorsichtig geschichtet, so soll sich an der Berührungsstelle keine dunkle Zone bilden (Salpetersäure). — Auf Arsenverbindungen speziell ist zu prüfen, indem man 1 cem eines erkalteten Gemisches aus 1 Raumteil Schwefelsäure und 2 Raumteilen Wasser in 3 cem Zinnchlorürlösung eingießt. Es soll innerhalb 1 Stunde Braunfärbung durch feinverteiltes elementares Arsen nicht eingetreten sein. Auch Selen wird durch diese Probe an der auftretenden Rotfärbung erkannt. Werden 2 cem der konzentrierten Schwefelsäure mit 2 cem Salzsäure, in welcher ein Körnchen Natriumsulfit aufgelöst worden ist, überschichtet, so soll weder eine rötliche Zwischenzone, noch nach dem vorsichtigen Mischen und Erwärmen eine rote Ausscheidung auftreten. (Würde die Anwesenheit von seleniger Säure oder Selenensäure anzeigen, die beide durch Schwefligsäureanhydrid zu rotem, elementarem Selen reduziert werden. Man verdünne bei dieser Probe die Schwefelsäure vorher mit etwa der gleichen Menge Wasser, weil sonst beim Überschichten mit der Salzsäure ein sehr heftiges Entweichen von Chlorwasserstoff stattfindet.)

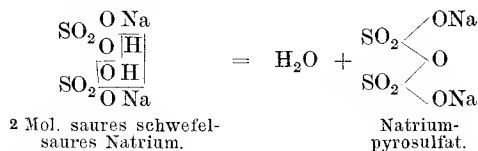
Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_2$, Di-Schwefelsäure. Theoretisch kann man sich diese Säure dadurch entstanden denken, daß 2 Molekeln SO_4H_2 sich unter Austritt von 1 Molekel Wasser vereinigen; sie ist eine Anhydrosäure der Schwefelsäure.



Auch läßt sie sich auffassen als eine Verbindung von 1 Molekel SO_4H_2 mit 1 Molekel SO_3 . Unterstützt wird diese Anschauung durch die Darstellungsweise der Pyroschwefelsäure. Man erhält sie nämlich durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid, SO_3 , in Schwefelsäure, SO_4H_2 .

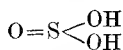


Sie bildet farblose Kristalle, welche bei 35° zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen. Die Salze der Pyroschwefelsäure entstehen durch Glühen der sauren schwefelsauren Salze.

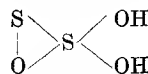


Die Pyroschwefelsäure ist der Hauptbestandteil des *Acidum sulfuricum fumans*, der rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure. Letztere ist ein Gemenge von Pyroschwefelsäure und gewöhnlicher Schwefelsäure und wurde früher vorzugsweise in Nordhausen am Harz durch Destillation von an feuchter Luft verwittertem Eisenvitriol erhalten, wobei das sogenannte Caput mortuum, Colcothar Vitrioli, die Terra anglica rubra, d. i. mehr oder weniger verunreinigtes Eisenoxyd zurückblieb. Gegenwärtig wird die rauchende Schwefelsäure durch Einleiten des nach dem Kontaktverfahren gewonnenen Schwefeltrioxyds in konzentrierte Schwefelsäure dargestellt.

Thioschwefelsäure, $S_2O_3H_2$, unterschweiflige Säure. Diese Säure leitete man früher ab von der schwefligen Säure dadurch, daß man annahm, es sei zu 1 Molekel SO_3H_2 1 Atom Schwefel addiert worden, und nannte sie demgemäß auch „unterschweiflige Säure“.

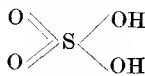


Schweiflige Säure.

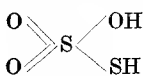


Unterschweiflige Säure.

Gegenwärtig leitet man sie von der Schwefelsäure in der Weise ab, daß man annimmt, 1 Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure sei durch 1 Atom Schwefel ersetzt, und nennt sie nach dieser Ableitung „Thioschwefelsäure“ (*θειον*, theion, Schwefel).



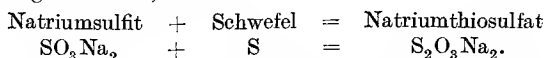
Schwefelsäure.



Thioschwefelsäure.

Für die erste Auffassung spricht die Bildungsweise der Salze dieser Säure, für die letztere Auffassung sind andere, noch gewichtigere Gründe vorhanden. Diese Verschiedenheit der Auffassung kommt in den oben angeführten Namen der Verbindung zum Ausdruck.

Die Thioschwefelsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Dagegen kennt man wohl charakterisierte Salze, welche Hyposulfite oder Thiosulfate genannt werden. Die Alkalisalze entstehen durch Kochen der schwefligsauren Salze mit einer entsprechenden Menge Schwefel, z. B.:



Versucht man durch Zusatz von stärkeren Säuren, z. B. Salzsäure, die freie Thioschwefelsäure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in Schwefel, Schwefeldioxyd und Wasser, $S_2O_3H_2 = SO_2 + H_2O + S$.

Es unterscheiden sich daher die thioschwefelsauren Salze von den schwefligsauren dadurch, daß bei Behandlung der letzteren mit Säuren sich nur Schwefeldioxyd bildet, während die ersteren bei der Behandlung mit Säuren neben Schwefeldioxyd auch noch freien Schwefel abscheiden. Das wichtigste Salz dieser Säure ist das Natriumthiosulfat, $S_2O_3Na_2 + 5H_2O$, welches unter dem Abschnitt „Natrium“ näher behandelt ist.

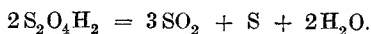
Reaktionen der Thioschwefelsäure. Die löslichen Salze entfärben Jodlösung (s. S. 82); durch stärkere Säuren, z. B. Salzsäure, wird aus den Salzen Schwefeldioxyd und freier Schwefel abgeschieden.

Überschwefelsäure, $S_2O_8H_2$. Diese Säure entsteht an der Anode, wenn Schwefelsäure von 1,4 spezifischem Gewicht bei einer Stromstärke von 2 Ampere elektrolysiert wird. $2SO_4H_2 = H_2 + S_2O_8H_2$. Sie ist nur in wäßriger Lösung bekannt. Diese zerfällt unter Mitwirkung des Wassers in der Kälte allmählich in Schwefelsäure und Wasserstoff-superoxyd: $S_2O_8H_2 + 2H_2O = 2SO_4H_2 + H_2O_2$, in der Wärme in Schwefelsäure und Sauerstoff: $S_2O_8H_2 + H_2O = 2SO_4H_2 + O$. Beständiger sind die Salze der Überschwefelsäure (s. Ammoniumpersulfat). Reaktionen: 1. In der Wärme wird Sauerstoff entwickelt. 2. Indigolösung wird entfärbt. 3. Aus Salzsäure oder Natriumchlorid wird Chlor, aus Kaliumbromid Brom, aus Kaliumjodid Jod abgeschieden.

Hydroschweiflige Säure, $S_2O_4H_2$, entsteht durch Reduktion von schwefliger Säure. Das Zinksalz der Säure entsteht durch Einwirkung von metallischem Zink auf schweflige Säure (Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung).



Die freie hydroschweiflige Säure ist gelb gefärbt, sie wirkt sehr stark reduzierend und bleichend, ist aber wenig beständig und zerfällt leicht in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser.



Freie hydroschweiflige Säure ist wahrscheinlich enthalten in einem Gemisch einer Lösung

von Schwefeldioxyd mit Jodwasserstoff (oder Kaliumjodid und verdünnter Schwefelsäure). Ein solches Gemisch zeigt eine gelbe Farbe und wirkt viel stärker reduzierend, als die einzelnen Bestandteile für sich.

Die Salze der hydroschwefligen Säure finden Anwendung in der Zeugfärberei und Kattundruckerei.

Polythionsäuren. Unter diesem Namen faßt man eine Reihe von Säuren des Schwefels zusammen, welche die allgemeine Formel $S_xO_6H_2$ besitzen, wobei $x = 2, 3, 4$ oder 5 sein kann.

Dithionsäure, $S_2O_6H_2$,

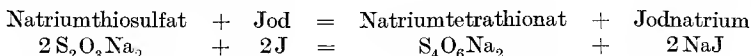
Trithionsäure, $S_3O_6H_2$,

Tetrathionsäure, $S_4O_6H_2$,

Pentathionsäure, $S_5O_6H_2$.

Die freien Säuren sind bekannt, aber wenig beständig. Sie zerfallen leicht in Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Schwefel. (Die Dithionsäure nur in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd.)

Das Natriumsalz der Tetrathionsäure entsteht durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat.



Diese Umsetzung ist für die Jodometrie von großer Wichtigkeit (s. M a B a n a l y s e).

Selen.

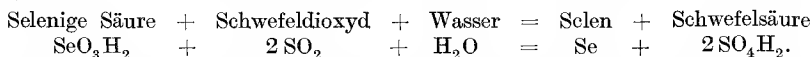
Selenium. Se = 79,2.

Das Selen (σελήνη, selene, der Mond), findet sich als ein Begleiter des Schwefels, aber nur in geringer Menge in vielen Schwefelerzen (Kiesen und Blenden). Es wurde von *Berzelius* in dem Schlamm entdeckt, der sich am Boden der Bleikammern von Schwefelsäurefabriken ansammelt. Freies Selen findet sich in geringer Menge in dem Schwefel von den liparischen Inseln.

Dargestellt wird das Selen meistens aus dem Bleikammerschlamm und aus dem Flugstaub der Röstöfen der Schwefelsäurefabriken.

Das Selen kommt wie der Schwefel in verschiedenen allotropen Modifikationen vor:

1. **Amorphes, rotes Selen.** Dasselbe bildet sich durch Reduktion der Sauerstoffverbindungen des Selens auf nassem Wege, z. B. durch Schwefeldioxyd oder Jodwasserstoff oder noch besser durch ein Gemisch beider (s. hydroschweflige Säure S. 81).



2. **Kristallinisches, rotes Selen.** Es bildet sich durch Auflösen des roten amorphen Selens in Schwefelkohlenstoff und langsames Verdunstenlassen der Lösung. Es bildet dunkelrote, durchscheinende Kristalle.

3. **Kristallinisches, graues Selen.** Diese Modifikation entsteht aus den beiden anderen durch Erhitzen auf 100° . Das rote, amorphe Selen wird leicht durch Kochen mit Wasser in das graue übergeführt. Geschmolzen und wiedererstarret bildet das graue Selen eine bleigraue, strahligkristallinische, spröde Masse („metallisches Selen“).

Das graue kristallinische Selen schmilzt bei 217° und verdampft bei 665° . Es leitet zum Unterschied von den beiden anderen Modifikationen die Elektrizität, und zwar am besten, wenn es stark belichtet wird.

Mit Wasserstoff und Sauerstoff vereinigt sich das Selen zu Verbindungen, die denen des Schwefels analog sind.

Selenwasserstoff, SeH_2 , entsteht durch Einwirkung von Säuren auf Verbindungen des Selen mit Metallen.



Er ist ein farbloses, sehr unangenehm riechendes und sehr giftiges Gas.

Selendioxyd, SeO_2 , entsteht durch Verbrennen von Selen an der Luft. Es bildet farblose Nadeln, welche sich in Wasser lösen zu:

Selenige Säure, SeO_3H_2 . Beim Eindampfen der Lösung erhält man farblose Kristalle dieser Säure, welche nicht wie die schweflige Säure in das Anhydrid und Wasser zerfällt. Selenige Säure entsteht auch durch Auflösen von Selen in Salpetersäure. Durch starke Oxydationsmittel, z. B. Chlor (Königswasser), wird die selenige Säure oxydiert zu:

Selensäure, SeO_4H_2 . Dieselbe bildet eine farblose Flüssigkeit ähnlich der konzentrierten Schwefelsäure.

Selenige Säure und Selensäure sind zuweilen in der Schwefelsäure des Handels enthalten und können nachgewiesen werden, indem man die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, schweflige Säure und Kaliumjodid hinzufügt. Bei Gegenwart von Selenverbindungen scheidet sich rotes amorphes Selen aus (vgl. S. 80 Prüfung der Schwefelsäure).

Tellur.

Te = 127,6.

Das Tellur (tellus, die Erde) ist ein ziemlich seltenes Element. Es findet sich in der Natur in geringer Menge, verbunden mit Metallen, besonders mit Gold, Silber, Blei und Wismut. Mit Gold und Silber verbunden findet es sich als Schriftez.

Das Tellur bildet, geschmolzen und wieder erstarrt, eine metallisch glänzende, kristallinische spröde Masse. Es schmilzt bei 452^0 und verdampft gegen 1400^0 . An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Tellurdioxyd, TeO_2 . In konzentrierter Salpetersäure löst es sich zu Telluriger Säure, TeO_3H_2 , welche sich auf Zusatz von Wasser zu der Lösung als weißer Niederschlag ausscheidet. Durch starke Oxydationsmittel wird Tellursäure, $\text{TeO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, gebildet, welche farblose, in Wasser schwer lösliche Kristalle darstellt. Mit der Schwefelsäure zeigt sie in ihren Eigenschaften keine Ähnlichkeit, sie zerfällt durch Erhitzen (schon bei 160^0) in Tellurtrioxyd, TeO_3 , und Wasser.

Tellurwasserstoff, TeH_2 , ist ähnlich dem Selenwasserstoff und Schwefelwasserstoff und kann wie diese aus Metallverbindungen des Tellurs erhalten werden.

In seinen Eigenschaften gleicht das Tellur weniger dem Schwefel und Selen als zwei Metallen der Platingruppe, Osmium und Ruthenium.

Die Stickstoffgruppe.

Unter diesem Namen pflegt man die Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon zusammenzufassen und gemeinsam abzuhandeln, weil sie, ebenso wie die Halogene, deutliche verwandtschaftliche Beziehungen zueinander zeigen, die weniger in ihren äußeren Eigenschaften als in ihren Verbindungen zum Ausdruck kommen.

In ihren Verbindungen mit Wasserstoff sind die Elemente der Stickstoffgruppe dreiwertig, in anderen Verbindungen, besonders mit Sauerstoff, drei- und fünfwertig.

Stickstoff.

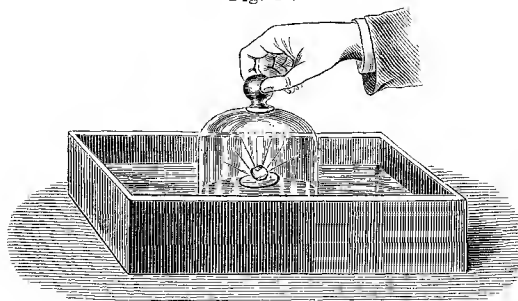
Nitrogenium. N = 14,01.

Der Stickstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. Im freien Zustande findet er sich in der atmosphärischen Luft. Außerdem kommt

er im gebundenen Zustande vor in den Verbindungen des Ammoniaks, in Form salpetersaurer und salpetrigsaurer Salze; er bildet endlich einen Bestandteil vieler organischen Verbindungen, z. B. der Eiweißsubstanzen, der Harnsäure und des Harnstoffes, der Alkaloide etc.

Dargestellt werden kann der Stickstoff aus der Luft, indem man dieser durch Körper, welche leicht Sauerstoff aufnehmen, diesen letzteren entzieht. Zu diesem Zwecke

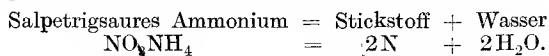
Fig. 14.



entzündet man in einem auf Wasser schwimmenden Porzellanschälchen (Fig. 14) ein Stückchen Phosphor und stülpt schnell eine Glasglocke darüber. Der Phosphor verbrennt und verbindet sich mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff zu Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 , welches sich in dem Wasser zu Phosphorsäure löst, während der Stickstoff als solcher zurückbleibt. Die vorher vorhanden gewesene Raummenge der Luft wird dabei auf etwa $\frac{4}{5}$ verringert. — Zur Darstellung

größerer Mengen Stickstoff leitet man Luft über glühende Kupferspäne. Der Sauerstoff der Luft vereinigt sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd, CuO , während der Stickstoff entweicht und gesammelt wird.

Sehr leicht wird er auch erhalten durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammonium oder einer Lösung von Ammoniumchlorid und Kaliumnitrit.



Der Stickstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, das in Wasser wenig löslich ist. Durch einen Druck von 35 Atmosphären kann es bei -145° zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei -193° siedet und bei -214° erstarrt. Sein spezifisches Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen 0,969. Ein Liter wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,2505 g. Der Stickstoff unterhält weder die Verbrennung noch die Atmung; brennende Körper erlöschen daher in reinem Stickstoff, Tiere ersticken. (Daher die Bezeichnung „Stickstoff“*). Indessen sind diese Wirkungen nicht auf giftige Eigenschaften des Stickstoffes selbst zurückzuführen, sondern auf den Mangel an Sauerstoff. In chemischer Hinsicht ist der Stickstoff ein sehr indifferenter Körper; er verbindet sich mit nur wenigen Körpern direkt, mit dem Sauerstoff nur bei sehr hoher Temperatur oder unter dem Einflusse der elektrischen Entladung.

Argon. A = 40 (von α priv. und $\epsilon\rho\gamma\omega\nu$, ergon, d. i. ohne Wirkung). Zu etwa 0,6 Volumprozent in der Luft enthalten, auch in den Quellgasen der Geysirquellen von Reykjavik (Island), in den Quellgasen von Wildbad und zahlreicher Pyrenäenquellen nachgewiesen.

Farbloses, dem Stickstoff in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnliches Gas. Das Gas kann verflüssigt werden. Der Siedepunkt des flüssigen Argons liegt bei

*) Aus diesem Grunde heißt der Stickstoff in der französischen Sprache auch Azot (α priv. und $\zeta\omega$, zoo, lebe), und demgemäß führt er im Französischen das Atomzeichen Az.

— 187°. Bei — 200° erstarrt das flüssige Argon zu einer eisartigen Masse, die bei — 189,5° schmilzt. Es zeichnet sich durch sehr geringe Verbindungsfähigkeit aus. Verbindungen mit anderen Elementen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Außer dem Argon sind neuerdings in der Luft noch andere gasförmige Elemente, z. B. Helium, nachgewiesen worden und die noch wenig untersuchten Elemente: Neon, Krypton, Metargon, Xenon. Alle diese Gase sind dem Stickstoff ähnlich; Verbindungen derselben mit anderen Elementen sind zur Zeit nicht bekannt.

Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft oder die Gashölle, welche die Erde umgibt, ist im wesentlichen ein Gemenge von 21 Volumen Sauerstoff und 78 Volumen Stickstoff oder 23 Gewichtsteilen Sauerstoff und 76 Gewichtsteilen Stickstoff. Außerdem enthält sie kleine Mengen Argon und der anderen sogenannten Edelgase (Helium, Neon, Krypton, Metargon, Xenon), wechselnde Mengen Wasserdampf (durchschnittlich 0,84 Proz.) und Kohlensäure (durchschnittlich 0,04 Volumprozent), ferner Spuren von kohlensaurem und salpetrigsaurem Ammon, Ozon. Außerdem feste Bestandteile, namentlich in den unteren Schichten, in Form von Staub und Mikroorganismen (Bakterien etc.).

Der Druck, welchen die Luft ausübt, wird durch die Höhe der Quecksilbersäule gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält (Barometer.) Bei 0° beträgt die Höhe dieser Säule auf dem Niveau des Meeresspiegels durchschnittlich 760 mm. Der Luftdruck nimmt ab, je weiter man sich von der Erdoberfläche entfernt. Auf hohen Bergen ist bekanntlich die Luft erheblich dünner als in Tälern.

Da das spezifische Gewicht des Quecksilbers = 13,596 ist, eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe mit 1 qcm als Grundfläche genau 76 cem Quecksilber enthält, welche 1033,3 g wiegen, so ist der Druck der Luft am Meeresspiegel auf 1 qcm Fläche = 1033,3 g. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre.

1 cem Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,001295 g, 1 Liter also 1,295 g. Mithin ist die Luft 773mal leichter als Wasser, dagegen 14,44mal schwerer als Wasserstoff. — Die Höhe des die Erde umgebenden Luftmantels ist auf zirka 70 km geschätzt worden.

Die Temperatur der Luft ist unmittelbar über der Erdoberfläche am höchsten; je weiter die Luftschichten von der Erdoberfläche entfernt sind, desto mehr nimmt ihre Temperatur ab. Die Abnahme beträgt für je 200 m im Mittel 1°. Diese Temperaturabnahme ist verschiedenen Ursachen zuzuschreiben. Erstens läßt dünnere Luft die Sonnenstrahlen leichter hindurch als dichte, absorbiert also weniger Wärme, und dann ist die Absorption der Wärme durch die Luft überhaupt nur eine geringe. Vorzugsweise ist es die erwärmte Erdoberfläche, welche durch Ausstrahlung von Wärme die Luft erwärmt und natürlich am kräftigsten auf die der Erde zunächst liegenden Schichten wirkt. Neuere Forschungen haben ergeben, daß in sehr großer Höhe, über 15—20 000 m, die Temperatur der Luft langsam wieder zunimmt. Eine Erklärung für diese Erscheinung fehlt noch.

Im Haushalt der Natur spielt die Luft eine hervorragende Rolle. Die wichtigsten Vorgänge, diejenigen der Atmung, Verbrennung, der Verwesung, sind auf das engste mit dem Vorhandensein von Luft verknüpft. Von den beiden hauptsächlichsten Bestandteilen der Luft kommt aber nur dem Sauerstoff eine tätige Beteiligung an diesen Erscheinungen zu; der Stickstoff hat lediglich die Aufgabe eines Verdünnungsmittels zu erfüllen. Ähnlich, wie etwa in der Pharmazie stark wirkende Mittel: Schwefelsäure, Salzsäure etc., durch Verdünnung mit Wasser für den tierischen Organismus einnehmbar gemacht werden, so regelt in der Atmosphäre der Stickstoff die Tätigkeit des Sauerstoffs. Bedenkt man nun, welche ungeheuren Mengen Sauerstoff jahraus jahrein der Luft durch die eben genannten Vorgänge entzogen werden, so sollte man es für möglich halten, daß der Sauerstoffgehalt der Luft sich, langsam vielleicht, aber stetig, vermindern müsse, daß vielleicht einmal die Zeit kommen werde, in der die Luft zur Erhaltung des tierischen Lebens sich als unbrauchbar erweisen werde. — Dem ist jedoch nicht so. Abgesehen von den wechselnden, geringen Mengen Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, welche der Luft stets beigemischt sind, und welche in ihrer Gesamtheit kaum ein Hundertstel ausmachen,

ist die Zusammensetzung der Luft, soweit sich das feststellen läßt, eine durchaus gleich bleibende, im Durchschnitt die nachstehende:

| | | | | | |
|--------------|--------|---------------|------|--------|------------|
| Stickstoff*) | 76,87 | Gewichtsteile | oder | 79,07 | Raumteile |
| Sauerstoff | 23,13 | " | " | 20,93 | " |
| <hr/> | | | | | |
| | 100,00 | Gewichtsteile | oder | 100,00 | Raumteile. |

Diese Unveränderlichkeit in der Zusammensetzung verdankt die Luft, nächst der Größe ihrer Masse dem Umstande, daß die Pflanzenwelt die Einflüsse der Atmung, Verwesung und Verbrennung auf die Zusammensetzung der Luft durch Zufuhr von Sauerstoff wieder ausgleicht.

Der tierische Organismus atmet bekanntlich Luft ein, verbraucht den Sauerstoff und atmet Stickstoff und Kohlensäureanhydrid (CO_2) wieder aus. Die Pflanzen dagegen nehmen Kohlensäure aus der Luft auf und zerlegen dieselbe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in ihren grünen Blattorganen in Kohlenstoff und Sauerstoff. Ersterer, der Kohlenstoff, wird von ihnen mit Hilfe von Wasser zum Aufbau der organischen Substanzen, der Stärke, des Zuckers, der Holzfaser und vieler anderen verbraucht, der Sauerstoff dagegen wird zum größten Teile wieder an die Atmosphäre abgegeben. Durch die Tätigkeit der Pflanzen wird also eine Luft, welche durch Atmung, Verbrennungsprozesse etc. sauerstoffarm und kohlensäurereich geworden ist, wieder kohlensäurärmer und sauerstoffreicher, und in der ganzen Natur findet ein beständiger Kreislauf von Kohlenstoff und Sauerstoff statt. Der Sauerstoff, den die Pflanzen abgeben, wird von den tierischen Organismen verbraucht, umgekehrt wird die Kohlensäure, welche die Tiere ausatmet haben, von den Pflanzen wieder aufgenommen. — Mit dem Ammoniak und den übrigen Stickstoffverbindungen der Luft geht es ebenso. Sie werden von den Pflanzen aufgenommen und durch deren Verwesung dem Erdboden und der Atmosphäre wieder zurückgegeben oder auf dem Wege der Ernährung dem tierischen Organismus einverleibt.

Von der guten Beschaffenheit der zum Atmen verbrauchten Luft ist das Wohlbefinden des Organismus in hohem Grade abhängig. Ein Gehalt von 0,2 Hundertstel Kohlensäure in Zimmerluft wird als der höchste zulässige angesehen. Darüber hinaus muß die Luft als schädlich gelten. In Schulzimmern oder anderen mit Menschen überfüllten Räumen hat Pettenkofer schon bis zu 0,4 Hundertstel gefunden. Es ist daher in allen Wohnräumen für eine möglichst oftmalige Erneuerung der Luft durch Öffnen von Fenstern und Türen oder durch geeignete Lüftungsvorrichtungen Sorge zu tragen. Die Sitte, Blumen im Zimmer zu halten, ist eine sehr zweckmäßige und wohl nicht allein auf ästhetische Gründe zurückzuführen.

Die Kohlensäure in der Luft wird nachgewiesen durch eine entstehende Trübung beim Einleiten der Luft in klares Kalkwasser; der Wassergehalt wird durch verschiedene, Hygroskop und Hygrometer genannte Instrumente angezeigt.

Flüssige Luft. Durch sehr starke Abkühlung läßt sich die Luft wie alle Gase verflüssigen. Die notwendige Abkühlung wird durch das von Linde ausgearbeitete Gegenstromverfahren erzielt (Fig. 15).

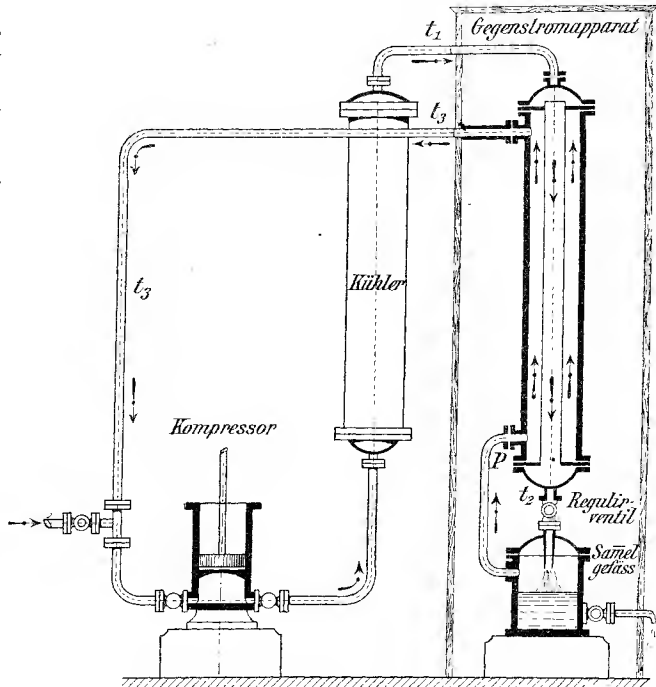
Das Verfahren beruht auf folgenden Tatsachen: Preßt man Luft stark zusammen und läßt die zusammengepreßte Luft auf einen niedrigeren Druck zurückgehen (d. h. sich ausdehnen), so ist diese Ausdehnung mit einer Temperaturerniedrigung verknüpft, welche für je 1 Atmosphäre Druckdifferenz etwa $0,25^\circ$ beträgt. Diese Abkühlung ist zwar nicht erheblich genug, um die kritische Temperatur der Luft von -140° durch eine einmalige Kompression und Wiederausdehnung zu erreichen, man gelangt aber zu dieser Temperatur, wenn man die Wirkungen mehrerer Kompressionen und Wiederausdehnungen sich addieren läßt.

Die durch die Kompressionspumpe (den „Kompressor“) beim Heraufgang des Kolbens aus dem Sammelgefäß angesaugte Luft wird beim Niedergang des Kolbens auf etwa 50 Atmosphären zusammengepreßt, gibt beim Durchgang durch den Kühler die bei der Kompression erzeugte Wärme ab und strömt durch die Röhre $t_1 t_2$ durch

*) Unter Stickstoff ist hier Stickstoff + Edelgase: Argon, Helium u. s. w. zu verstehen, s. S. 85.

das sich öffnende Regulierventil unter Abkühlung in das Sammelgefäß. Die innere Röhre t_1 t_2 des Gegenstromapparates ist von einem weiteren Rohr umschlossen, welches durch das Rohr P mit dem Sammelgefäß in Verbindung steht. Beim nächsten Kolbenhub strömt die bereits abgekühlte Luft aus dem Sammelgefäß durch das (äußere) Umhüllungsrohr des Gegenstromapparates und das Rohr t_3 nach dem Kompressor und kühlt dabei die durch t_1 t_2 zuströmende Luft noch mehr ab. Durch dieses Verfahren wird die durch die Pumpe in dauerndem Kreislauf erhaltene Luft, indem sich die durch die einzelnen Aus-

Fig. 15.



Nach Lommel.

hat die flüssige Luft, solange sie im flüssigen Zustande ist, die Temperatur von -191° . Dadurch, daß man Gegenstände in die flüssige Luft taucht oder z. B. flüssige Luft direkt auf Wasser oder Alkohol gießt, kann man überraschende Kältewirkungen erzeugen: 1. Alkohol und Äther erstarren, ersterer glasartig, letzterer kristallinisch. 2. Zinnober verliert seine rote Farbe und wird gelb. 3. Salzsäure wird fest. Ein auf dieselbe gebrachtes Stückchen Natriummetall reagiert nicht mit der Salzsäure, bis die Temperatur wieder ansteigt. 4. Blumen oder Weintrauben, in die flüssige Luft gebracht, werden glashart. Ein Stück Kautschukschlauch wird so spröde, daß es sich mit dem Hammer zerschlagen läßt. 5. Quecksilber wird fest. 6. Ein glimmender Holzspan brennt, in die flüssige Luft getaucht, wie in Sauerstoff.

Die Aufbewahrung der flüssigen Luft erfolgt in offenen oder nur mit loser Wolle oder Baumwolle verschlossenen Dewarschen Flaschen (sprich „Djuër“), d. h. Glasflaschen mit doppelten Wandungen, bei denen der Raum zwischen diesen Wandungen luftleer ist, so daß eine Wärmeleitung nicht stattfinden kann. Die Wärmeleitung wird dadurch unschädlich gemacht, daß die Wandungen der Gefäße mit einem Spiegelbelag überzogen sind. Bei Verwendung solcher Flaschen dauert es etwa 14 Tage, bis 2 Liter flüssige Luft vollständig vergast sind.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak.

Das Ammoniak kommt als Ammoniumnitrat und Ammoniumkarbonat, jedoch nur in äußerst geringen Mengen, in der Luft vor. Die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak gelingt nur mittels der elektrischen Entladung.

Große Mengen von Ammoniak und Ammoniakverbindungen entstehen bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation derselben. Man gewinnt das Ammoniak und seine Verbindungen heute fast ausschließlich als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation und der Koksgewinnung, infolge der Zersetzung der in den Steinkohlen enthaltenen Stickstoffverbindungen (s. unter Ammoniumchlorid).

Das freie Ammoniak gewinnt man durch Einwirkung starker Basen, z. B. Calciumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd auf die wäßrigen Lösungen der Ammoniaksalze.

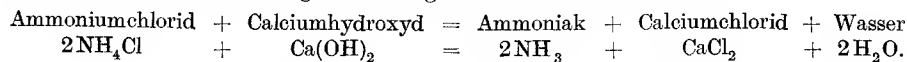
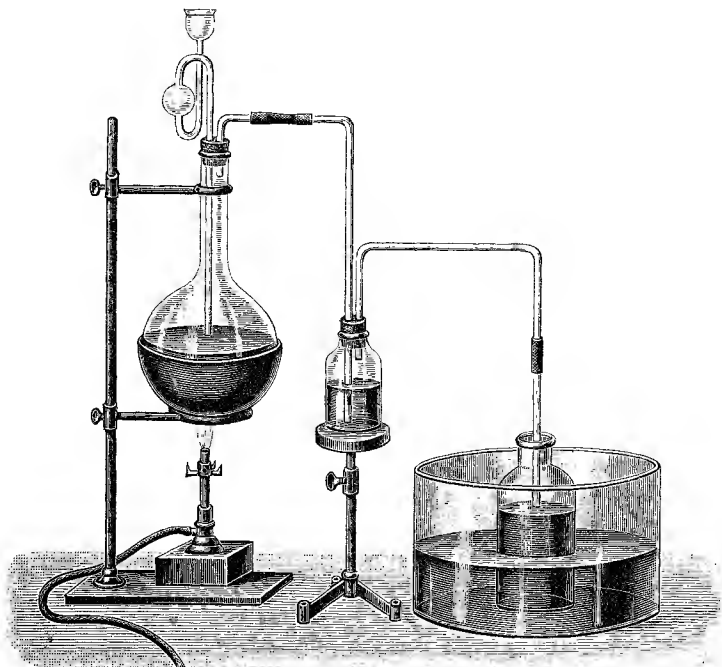


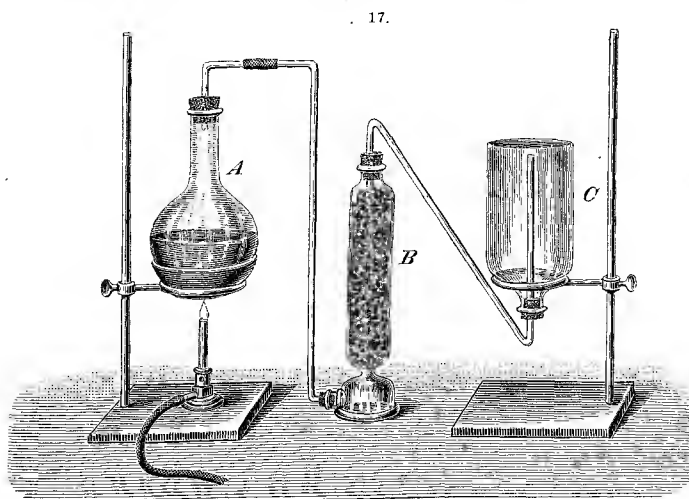
Fig. 16.



Man bringt in einen gläsernen Kolben 5 T. gepulvertes Ammoniumchlorid (Salmiak), fügt 7 T. zu Pulver gelöschten Kalk und durch das Trichterrohr etwa 10 T. Wasser hinzu, rührt gut durcheinander und wärmt den überall gut schließenden Apparat langsam an. Das sich entwickelnde Ammoniakgas gelangt durch das Ableitungsrohr in die mit wenig

Wasser gefüllte Waschflasche und entweicht durch das Ableitungsrohr, worauf es entweder als Gas (über Quecksilber) aufgefangen oder in ein Gefäß mit Wasser geleitet werden kann (Fig. 16). —

Soll das Ammoniak als Gas aufgefangen werden, so kann dies über Quecksilber geschehen; auch kann man es, da es leichter als atmosphärische Luft ist, in eine mit der Öffnung nach unten gerichtete Flasche einleiten (Fig. 17). Im Kolben A wird das Ammoniak entwickelt, hierauf im Turm B durch Ätzkalk getrocknet und in Flasche C aufgefangen. Getrocknet wird



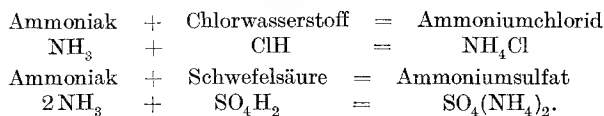
das Ammoniak durch Überleiten über gebrannten Kalk. Calciumchlorid läßt sich hierzu nicht anwenden, da es mit dem Ammoniak eine Verbindung eingeht. Konzentrierte Schwefelsäure ist zum Trocknen selbstverständlich ausgeschlossen.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigentümlich stechendem, die Schleimhäute reizendem Geruche. Sein spezifisches Gewicht auf Luft = 1 bezogen beträgt 0,589. Durch den Druck von 7 Atmosphären wird es bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gewöhnlichem Druck durch Abkühlung auf -44° zu flüssigem Ammoniak verdichtet. Dieses absorbiert beim Verdampfen eine große Wärmemenge, erzeugt also Kälte und dient daher zur künstlichen Erzeugung von Eis (Carré'sche Eismaschine).

In Wasser ist das Ammoniak außerordentlich leicht löslich. 1 Volumen Wasser absorbiert bei 0° und 760 mm Druck = 1050 Volumen Ammoniakgas. Das spezifische Gewicht einer wäßrigen Ammoniaklösung nimmt, wie nachstehende Tabelle zeigt, mit steigendem Ammoniakgehalt ab.

| Prozentgehalt | Spez. Gewicht | Prozentgehalt | Spez. Gewicht |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,9959 | 20 | 0,9251 |
| 5 | 0,9790 | 25 | 0,9106 |
| 10 | 0,9593 | 30 | 0,8976 |
| 15 | 0,9414 | 35 | 0,8864 |

In chemischer Hinsicht ist das Ammoniak eine Base, welche mit allen Säuren Salze bildet. Die letzteren, welche unter den Metallen besonders abgehandelt werden sollen, entstehen durch einfache Addition von NH_3 zu den Säuren in nachstehender Weise:



Aus den Salzen wird durch stärkere Basen: Calciumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Kaliumhydroxyd, KOH , Natriumhydroxyd, NaOH , das Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt.

Reaktionen. Freies Ammoniak riecht in einigermaßen erheblicher Konzentration stechend, bläut feuchtes rotes Lackmuspapier und bildet mit gasförmiger Salzsäure dichte weiße Nebel von Ammoniumchlorid. — Es gibt mit *Nefl'schem Reagens**) selbst in sehr starker Verdünnung einen gelbroten Niederschlag oder eine deutliche Gelbfärbung. Liegen Ammoniaksalze vor, so geben diese die erstere Reaktion (Nebel mit Salzsäure) erst, wenn man aus ihnen durch stärkere Basen (KOH , NaOH , $\text{Ca}[\text{OH}]_2$) das Ammoniak in Freiheit gesetzt hat.

Das in der Großindustrie gewonnene Ammoniak entstammt zur Zeit fast gänzlich der trockenen Destillation der Steinkohlen zum Zwecke der Leuchtgas- und Koksfabrikation. Obgleich die Steinkohlen nur etwa 1,4 Proz. Stickstoff enthalten, so wird der Bedarf an Ammoniak bei der großen Ausdehnung dieser Industrie doch vollkommen durch dieselbe gedeckt.

Bei der Destillation der Kohle entstehen neben dem Leuchtgase auch Dämpfe, welche beim Abkühlen im *Kondensator* sich zu einer Flüssigkeit, dem sogenannten *Ammoniakwasser*, verdichten. Ein Teil des freien Ammoniaks aber bleibt auch nach dieser Operation dem Leuchtgase beigemischt und wird im sogenannten *Skрубber* durch Waschen mit herunterrieselndem Wasser entfernt. Die vereinigten ammoniakhaltigen Waschwässer werden nun mit Schwefelsäure angesäuert und aus ihnen durch Verdampfen in Bleikesseln schwefelsaures Ammoniak gewonnen, welches weiter auf Ammoniak verarbeitet wird. Man kann auch das Ammoniak direkt durch Erhitzen des Ammoniakwassers mit Ätzkalk gewinnen.

In den Handel kommt das Ammoniak entweder als reines flüssiges Ammoniak in Stahlflaschen oder in Form von wäßrigen Lösungen von verschiedenem Gehalt.

Unter dem Namen *Liquor Ammonii caustici* hat das deutsche Arzneibuch eine wäßrige, 10prozentige Lösung des Ammoniakgases aufgenommen.

Liquor Ammonii caustici, *Salmiakgeist*, *Ammoniakflüssigkeit* wird durch Einleiten von reinem Ammoniakgas in destilliertes Wasser gewonnen. Es ist eine klare, farblose, stechend riechende, beim Erhitzen ohne Rückstand verdampfende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion. Ihr spezifisches Gewicht soll = 0,960 sein. Bei Annäherung

*) *Nefl'sches Reagens* ist eine Auflösung von rotem Quecksilberjodid (*Hydrargyrum bijodatum rubrum*) in Kaliumjodidlösung, welcher ein gleiches Volumen starker Kalio- oder Natronlauge zugesetzt ist.

von Salzsäure bildet sie dichte weiße Nebel von Ammoniumchlorid. Sie enthält 10 Gewichtsprozent Ammoniak, NH_3 , gelöst.

Prüfung. Mit der 4fachen Raummenge Kalkwasser gemischt, darf die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen im verschlossenen Gefäße sich höchstens schwach trüben (Ammoniumkarbonat, welches die Bildung von unlöslichem Calciumkarbonat bewirkt). Nach dem Verdünnen mit der doppelten Raummenge Wasser entstehe weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle) noch durch Ammoniumoxalat ein Niederschlag (Calciumverbindungen). — Nach dem Ansäuern mit Essigsäure bringe weder Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, z. B. Zink, von dem Destillationsapparat herrührend), noch Baryumnitrat (Sulfate) noch nach vorherigem Zusatz von Salpetersäure Silbernitrat eine Trübung hervor (Chloride). — Wird die Ammoniakflüssigkeit mit Salpetersäure neutralisiert und die Lösung zur Trockne verdampft, so soll der hinterbleibende Rückstand farblos (Färbung könnte von brenzlichen Produkten, z. B. Anilinasen, herrühren) und in der Hitze flüchtig sein.

Über die maßanalytische Bestimmung s. Maßanalyse.

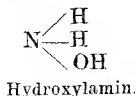
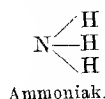
Liquor Ammonii Dzondii. Unter diesem Namen war früher eine Lösung von Ammoniakgas in Spiritus officinell. Der Gehalt an NH_3 beträgt 10 Proz.

Hydrazin, Diamid, $\text{NH}_2\text{—NH}_2$, wurde bis vor kurzem aus diazoessigsäurem Kalium oder diazomethandisulfosäurem Kalium (organischen Verbindungen) dargestellt. Neuerdings wird das Hydrazin erheblich billiger durch Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen (Chlorkalk) auf Ammoniak dargestellt (Raschig). Es bildet eine farblose, in der Kälte zu Kristallen erstarrende Flüssigkeit von eigentümlichem, aber dem Ammoniak nicht ähnlichem Geruch, welche die Schleimhäute stark angreift und in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung, welche Hydrazinhydrat, $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$, enthält, bläut rotes Lackmuspapier und reduziert ammoniakalische Silberlösung sowie alkalische Kupferlösung, d. i. Fehlingsche Lösung. Das Diamid ist eine Base, welche sich mit Säuren zu gut charakterisierten Salzen verbindet, z. B. $(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{ClH})_2$ und $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$. Das freie Diamid sowohl wie seine Salze wirken giftig.

Stickstoffwasserstoffsäure, Azoid, $\text{N}_3\text{H} = \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{—H}$, bildet sich durch

Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazin. Dargestellt wird die Säure meist aus Diazoguanidinnitrat, einer organischen Verbindung, durch Einwirkung von Natronlauge. Sie bildet eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 37° siedet, sehr leicht mit großer Heftigkeit explodiert und in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Die Verbindung hat den Charakter einer Säure und bildet mit Basen Salze, z. B. N_3Na Stickstoff-Natrium, N_3Ag Stickstoff-Silber. Die Salze gleichen denen der Chlorwasserstoffsäure.

Hydroxylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$. Diese Verbindung kann aufgefaßt werden als Ammoniak, in welchem 1 H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist, oder als „Oxyammoniak“, $\text{NH}_3 + \text{O}$.



Das freie Hydroxylamin bildet farblose, hygroskopische Nadeln, welche bei 33° schmelzen und beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzen. Die wäßrige Lösung ist farblos, geruchlos, von stark alkalischer Reaktion und wirkt energisch reduzierend.

Das salzsaure Salz entsteht durch Reduktion von Salpetersäureäthylester

mittels Zinn und Salzsäure. Das Hydroxylamin ist eine starke Base; die Salzbildung erfolgt wie beim Ammoniak durch direkte Addition des Hydroxylamins zu den betreffenden Säuren.

Hydroxylaminechlorhydrat, *Hydroxylaminum hydrochloricum*, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{ClH}$. Farblose, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Die Lösung besitzt stark reduzierende Eigenschaften; sie fällt aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen die betreffenden Metalle, entfärbt Kaliumpermanganat und reduziert *Fehlingsehe* Lösung. Es wird zuweilen als Antisepticum bei Hautkrankheiten angewendet. Giftig; vorsichtig aufzubewahren!

Stickstoff und die Halogene.

Auch die Halogene geben mit dem Stickstoff Verbindungen, welche dem Ammoniak analog zusammengesetzt sind und, wenn sie auch eines speziellen Interesses für den Pharmazeuten entbehren, hier erwähnt werden sollen.

Chlorstickstoff, NCl_3 , scheidet sich in Form öligler Tropfen aus, wenn Chlorgas im Überschuß auf Ammoniumchloridlösung einwirkt. Dieser Körper ist ziemlich der gefährlichste, welchen die Chemie überhaupt kennt, da er sich bei der leisesten Berührung, oft schon beim bloßen Stehen, ohne jede äußere Veranlassung, unter furchtbaren Explosionen zersetzt.

Bromstickstoff, NBr_3 , entsteht als dunkelrotes Öl bei der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Kaliumbromid, und ist fast ebenso gefährlich wie Chlorstickstoff.

Jodstickstoff, NJ_3 , entsteht beim Übergießen von gepulvertem Jod mit konzentriertem Ammoniak, oder beim Vermischen von alkoholischer Jodlösung (*Tinctura Jodi*) mit Ammoniak. (Für Versuche nehme man nicht mehr als höchstens 0,2 g Jod!) Er bildet ein schwarzes Pulver, das in feuchtem Zustande ziemlich ungefährlich ist; sobald es aber getrocknet ist, explodiert es bei der leisesten Berührung mit heftigem Knall.

Oxyde und Sauerstoffsäuren des Stickstoffs.

Der Stickstoff bildet mit Sauerstoff eine ganze Reihe von Verbindungen.

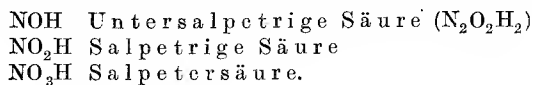
| | |
|---|--|
| N_2O | Stickoxydul |
| NO | Stickoxyd |
| N_2O_3 | Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid |
| N_2O_4 u. NO_2 | Stickstofftetraoxyd (Stickstoffdioxyd) |
| N_2O_5 | Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid. |

In der Benennung dieser Verbindungen herrscht in den chemischen Lehrbüchern einige Verwirrung. In manchen Lehrbüchern wird die Verbindung NO_2 , welche nur eine Modifikation des Stickstofftetraoxyds, N_2O_4 , ist, als Stickstoffdioxyd bezeichnet. In anderen Lehrbüchern wird die Verbindung NO als Stickstoffdioxyd bezeichnet und folgende Reihe aufgestellt:

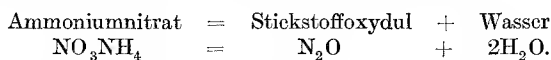
| | |
|--------------------------|---|
| N_2O | Stickstoffmonoxyd |
| NO | Stickstoffdioxyd (N_2O_2) |
| N_2O_3 | Stickstofftrioxyd |
| N_2O_4 , | Stickstofftetraoxyd (NO_2) |
| N_2O_5 | Stickstoffpentoxyd. |

Diese letztere Bezeichnungsweise besitzt den Vorzug der Folgerichtigkeit, die erstere ist dagegen heute die am meisten angewandte.

Mit Sauerstoff und Wasserstoff bildet der Stickstoff folgende Säuren:



Stickoxydul, N_2O , Nitro-Oxygengas, Lachgas, Lustgas, wird erhalten durch Erhitzen von Ammoniumnitrat.



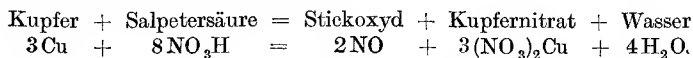
Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches die Verbrennung in ähnlicher Weise unterhält wie reiner Sauerstoff: Ein nur glimmender Holzspan verbrennt in diesem Gase mit leuchtender Flamme. Ein-geatmet bewirkt dieses Gas einen rauschähnlichen Zustand, im weiteren Verlauf Bewußtlosigkeit; es dient daher unter dem Namen „Lachgas“ als Anästheticum bei kleineren Operationen, z. B. beim Ausziehen von Zähnen. Mit Sauerstoff oder Luft gemischt, ist es beständig und geht zum Unterschied von Stickoxyd nicht in eine höhere Oxydationsstufe über. Körper, welche wie Phosphor beim Verbrennen eine hohe Hitze hervorbringen, verbrennen in Stickoxydul wie in reinem Sauerstoff; solche dagegen, welche eine nicht so hohe Hitze erzeugen, wie Schwefel, Kohle u. a., erlöschen in dem Gas. Durch einen Druck von 30 Atmosphären kann es verflüssigt werden und gelangt in diesem Zustande in den Handel.

Die Konstitution des Stickoxyduls erklären wir uns, vom dreiwertigen Stickstoff ausgehend, in nachstehender Weise:



Die **Untersalpetrige Säure**, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$, ($\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$), entsteht nicht durch Einwirkung von Wasser auf Stickoxydul, obgleich sie sich als das Hydrat desselben auffassen läßt ($\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$). In freiem Zustande ist sie nicht beständig, wohl aber in Form der Salze. Das Natriumsalz entsteht durch Einwirkung von Natrium-amalgam auf Natriumnitrit in wäßriger Lösung.

Stickoxyd, NO , entsteht beim Erwärmen von Salpetersäure mit metallischem Kupfer oder Quecksilber.

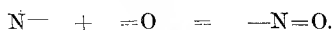


Es ist ein farbloses Gas. Mit Sauerstoff gemischt, nimmt es diesen sofort auf und verwandelt sich in braune Dämpfe von NO_2 .



Dieses Verhalten, schon beim Schwefelsäureprozeß erwähnt, ist wichtig und unterscheidet das Stickoxyd in ganz charakteristischer Weise vom Stickoxydul.

Hervorzuheben ist noch, daß die Konstitution des Stickoxydes durch die von uns angenommene Wertigkeit von Stickstoff und Sauerstoff nicht erklärt werden kann,

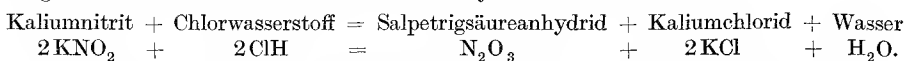


Das Stickoxyd bildet eine von den zwei Ausnahmen der sonst allgemein gültigen Regeln unserer Valenzlehre (vgl. Kohlenoxyd).

Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , **Salpetrigsäureanhydrid**, wird erhalten durch Reduktion der Salpetersäure beim Erwärmen mit leicht oxydierbaren Substanzen, wie Arsentrioxyd, Zucker, Stärke u. a. Es ist ein braunes Gas, welches sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit verdichten läßt. In Wasser löst sich das Gas mit bläulicher Färbung auf; die wäßrige Lösung enthält wahrscheinlich das Hydrat, die

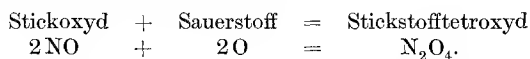
Salpetrige Säure, NO_2H . Dieselbe existiert als solche in freiem Zustande nicht. Dagegen kennt man wohlcharakterisierte Salze, welche sich von dieser Säure herleiten; dieselben werden **Nitrite** genannt und durch Glühen der salpetersauren Salze erhalten; so beispielsweise das **Kaliumnitrit** durch Glühen des **Kaliumnitrates** (s. **Kaliumnitrit**).

Versucht man aus den Salzen die freie salpetrige Säure abzuscheiden, z. B. durch Zufügung von Salzsäure, Schwefelsäure u. a., so zerfällt sie im Augenblicke des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.



Reaktionen. Die salpetrige Säure wirkt zugleich oxydierend und reduzierend. Als Oxydationsmittel macht sie aus **Kaliumjodid** **Jod** frei, färbt also **Kaliumjodidstärkelösung** blau. Als Reduktionsmittel dagegen entfärbt sie die Lösung des **Kaliumpermanganates** und zwar schon in der Kälte (organische Substanzen entfärben sie im allgemeinen erst beim Erwärmen).

Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , entsteht durch Vereinigung von 2 Volumen **Stickoxyd** und 1 Volumen **Sauerstoff**.



Es ist bei etwa 0° eine farblose Flüssigkeit, unter -12° kristallinisch fest.

Durch Erwärmen verwandelt sich (bei 22°) das flüssige **Stickstofftetroxyd** in ein braunes Gas, welches aber nicht nur einfach gasförmig gewordenes N_2O_4 darstellt, sondern je nach der Temperatur durch Dissoziation der N_2O_4 -Molekeln mehr oder weniger NO_2 enthält: $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$.

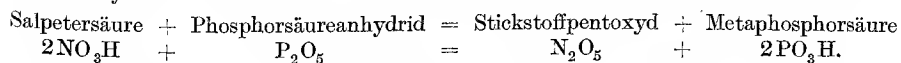
Bei etwa 150° ist die Dissoziation vollständig und das Gas besteht nur noch aus NO_2 . Das braune NO_2 ist derjenige Körper, den wir bei den meisten Oxydationsprozessen mit Salpetersäure auftreten sehen, z. B. bei der Oxydation der Metalle und Metallsulfide und anderer Körper mittels Salpetersäure. In solchen Fällen entstehen übrigens stets Gemenge, die neben NO_2

noch Salpetrigsäureanhydrid und Stickoxyd enthalten; man bezeichnet diese Gemenge ganz allgemein mit dem Namen „niedrige Oxydationsstufen des Stickstoffs“.

Das Stickstofftetroxyd ist ein energisches Oxydationsmittel; es macht z. B. aus Kaliumjodid Jod frei. Ein Hydrat, eine besondere Säure, bildet das Stickstofftetroxyd nicht. Mit Wasser gibt es salpetrige Säure und Salpetersäure.



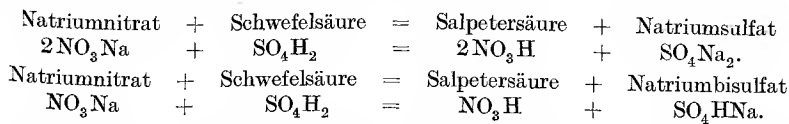
Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 , Salpetersäureanhydrid, wird erhalten durch Destillation von konzentrierter Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid. Letzteres wirkt hier einfach Wasser entziehend.



Es bildet farblose, weiße Kristalle und löst sich in Wasser zu Salpetersäure NO_3H .

Salpetersäure, NO_3H , kommt in der Natur nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form von Salzen vor. Die natürlich vorkommenden Salze heißen „Salpeter“. Die wichtigsten sind der in Chile vorkommende Natron- oder Chilesalpeter, ferner der Kalisalpeter und der auf Aborten und in Viehställen häufig an den Wänden herauskristallisierende Kalsalpeter.

Die Darstellung der Salpetersäure geschieht durch Erhitzen von Natriumnitrat mit Schwefelsäure. Theoretisch würde 1 Molekel Schwefelsäure genügen, um 2 Molekeln Natriumnitrat zu zersetzen. In der Praxis jedoch wendet man gleiche Molekel, also die doppelte Menge von Schwefelsäure, an, weil alsdann die Salpetersäure bei niedriger Temperatur überdestilliert, und deswegen die gläsernen Apparate geringerer Gefahr ausgesetzt sind, endlich weil sich bei niedriger Temperatur die Salpetersäure nicht so erheblich zersetzt. An Stelle des neutralen Natriumsulfates erhält man als Nebenprodukt in diesem Falle das saure Salz.



Bei Anwendung reiner Materialien erhält man auch eine reine Säure; bei Benutzung von rohem Chilesalpeter enthält das Destillat zum Teil die in diesem enthaltenen Verunreinigungen, z. B. Jod und Chlor.

Darstellung. In eine tubulierte Glasretorte A bringt man 10 T. Natronsalpeter (*Natrium nitricum*) und gießt mit Hilfe eines Trichters 12 T. konzentrierte Schwefelsäure auf. Die Retorte wird nun in ein Sandbad eingesetzt und mit einer Vorlage B, welche gekühlt werden kann, nicht zu dicht verbunden. Man heizt vorsichtig an und steigert die Hitze langsam. Die zuerst übergelenden Anteile werden von Zeit zu Zeit auf Chlor geprüft, indem man eine Probe mit Wasser verdünnt und mit Silbernitrat versetzt. Entsteht mit diesem keine Trübung mehr, so wechselt man die Vorlage und sammelt die nun noch übergelende Säure gesondert. — Das erhaltene Destillat ist eine mehr oder weniger

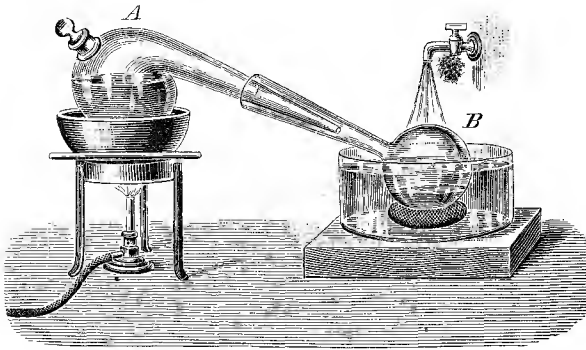
wasserhaltige Salpetersäure, es enthält außerdem noch wechselnde Mengen von Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd gelöst und ist aus letzterem Grunde in der Regel gelb gefärbt. Um diese zu entfernen, erhitzt man die Säure entweder, bis sie farblos geworden ist, oder man leitet einen raschen Luftstrom durch.

In der Großtechnik stellt man neuerdings die Salpetersäure auch dar durch Destillation von Chilesalpeter mit Schwefelsäure im Vakuum. Die Destillation ist alsdann

schon bei etwa 100° beendet, Zersetzung der Salpetersäure in niedere Stickoxyde wird vermieden und man erhält quantitative Ausbeuten.

Während bis vor kurzem der Chilesalpeter das ausschließliche Ausgangsmaterial zur Herstellung von Salpetersäure war, ist es in den letzten Jahren gelungen, das Problem der Oxydation des Stickstoffs der Luft zu lösen und auf diese Weise Salpetersäure zu gewinnen.

Fig. 18.



Die Gewinnung der Salpetersäure aus der Luft beruht darauf, daß in der hohen Temperatur des elektrischen Flammenbogens (elektrische Bogenlampe) der Stickstoff sich mit Sauerstoff zu Stickoxyden verbindet. Sorgt man dafür, daß die gebildeten Oxyde des Stickstoffs möglichst rasch aus dem Bereiche der hohen Temperatur gelangen, so werden sie nicht wieder zerlegt, was im anderen Falle eintreten würde. Um eine möglichst große Wirkung der Flammenbogen zu erzielen, benützt man die Erscheinung, daß ein elektrischer Flammenbogen durch einen Magneten gewissermaßen auseinandergeblasen wird und dadurch eine viel größere Oberfläche erhält. Die gebildeten Stickoxyde werden in Kalkmilch aufgefangen und geben Calciumnitrat und niedere Stickoxyde, die durch den Sauerstoff der Luft weiter oxydiert und auch in Salpetersäure übergeführt werden können. Auf diese Weise werden besonders in Norwegen (Notodden) schon jetzt große Mengen von Calciumnitrat (Kalksalpeter) gewonnen, der ebenso wie der Chilesalpeter zur Gewinnung von Salpetersäure und anderer Salze der Salpetersäure dienen kann.

Die reine wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bei $15^{\circ} = 1,530$ ist. Mit Wasser ist sie in jedem Verhältnisse mischbar. Da sich die wasserfreie Säure nur kurze Zeit ohne Zersetzung (Gelbwerden infolge Bildung von NO_2) aufbewahren läßt, so verwendet man unter dem Namen Salpetersäure wäßrige Lösungen von Salpetersäure, die keine Zersetzung erleiden. Der Gehalt an wasserfreier Salpetersäure ergibt sich aus dem spezifischen Gewicht.

Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure. Ihre Salze werden Nitrate genannt. In chemischer Beziehung ist sie, namentlich im kon-

zentrierten Zustande und in der Wärme, ein kräftiges Oxydationsmittel. Die Oxydation erfolgt in der Weise, daß die Salpetersäure Sauerstoff abgibt und dabei selbst in niedere Oxyde des Stickstoffs übergeht. Überall, wo beim Arbeiten mit Salpetersäure rotbraune Dämpfe (von Stickoxyden) sich entwickeln, ist auf die oxydierende Wirkung der Salpetersäure zu schließen.

Infolge ihrer oxydierenden Eigenschaften wird sie angewendet bei der Fabrikation der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arsensäure und vieler anderer chemischer Präparate.

Reaktionen. Eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure wird schon durch sehr geringe Mengen von Salpetersäure blau gefärbt. — Mischt man konzentrierte Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung (*Ferrum sulfuricum*) und schichtet hierauf eine Salpetersäure oder deren Salze enthaltende Flüssigkeit, so entsteht an der Berührungsstelle ein rotbrauner Ring. Diese Färbung wird verursacht durch eine Verbindung des Ferrosulfats mit Stickoxyd. Letzteres entsteht aus der Salpetersäure durch Einwirkung des Ferrosulfats.

Brucein und seine Salze geben mit konzentrierter Salpetersäure eine Rotfärbung. Spuren von Salpetersäure oder ihrer Salze geben diese Reaktion mit einer Lösung von Brucein in konzentrierter Schwefelsäure.

In den Handel kommt die Salpetersäure in wäßriger Lösung von verschiedenem Gehalt. Die für technische Zwecke verwendete rohe Salpetersäure, *Acidum nitricum crudum*, führt den Namen Scheidewasser. Dieser Name rührt daher, daß aus einer Legierung von Gold und Silber durch Salpetersäure nur das Silber gelöst wird, während das Gold ungelöst zurückbleibt, wodurch schon den alten Chemikern die Scheidung dieser beiden Metalle ermöglicht wurde.

Acidum nitricum, reine Salpetersäure, ist eine klare, farblose, in der Hitze vollkommen flüchtige Flüssigkeit. Ihr spezifisches Gewicht betrage 1,53, was einem Gehalte von 25 Proz. NO_3H entspricht. Wird metallisches Kupfer mit der Säure erwärmt, so löst es sich unter Bildung rotbrauner Dämpfe auf.

Prüfung. Die mit der 5fachen Raummenge Wasser verdünnte und bis zur mäßig sauren Reaktion mit Ammoniakflüssigkeit abgestumpfte Säure soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Silbernitrat (Chlor) verändert, noch durch Baryumnitrat innerhalb 5 Minuten mehr als opalisierend getrübt erscheinen (Schwefelsäure). — Trägt man in die mit der 2fachen Raummenge Wasser verdünnte Salpetersäure ein Stückchen Zinkmetall ein, so soll, wenn man kurze Zeit darauf die Flüssigkeit mit etwas Chloroform schüttelt, dieses nicht violett gefärbt werden. (Jod; der Zinkzusatz bezweckt, naszierenden Wasserstoff zu erzeugen, welcher vorhandene Jodsäure zu Jod reduziert.) — 10 ccm der mit Wasser (1 = 10) verdünnten Säure sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort blaugefärbt werden (Berlinerblau = Eisen). Über die maßanalytische Bestimmung s. Maßanalyse.

Acidum nitricum fumans, rote rauchende Salpetersäure. Zur Darstellung dieser Säure destilliert man ein Gemisch von

2 Molekeln Natriumnitrat mit 1 Molekel Schwefelsäure (vgl. S. 95). Da unter diesen Umständen die vollständige Umsetzung erst bei viel höherer Temperatur, 200—300°, verläuft, so findet eine erhebliche Zersetzung der Salpetersäure statt, und man erhält ein Destillat, welches etwa 85—90 Proz. NO_3H , außerdem Wasser und NO_2 enthält, wegen des Gehaltes an letzterer Verbindung stark gelbbraun gefärbt ist und an der Luft gelbrote Dämpfe ausstößt. — Die rauchende Salpetersäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel. Sie findet medizinisch nur in seltenen Fällen äußerliche Anwendung als Ätzmittel (z. B. bei Warzen). In der Analyse wird sie zum Oxydieren benützt. In der Technik dient sie namentlich zum Ätzen von Metallen und zur Darstellung organischer Nitroverbindungen. Auf organische Stoffe, z. B. Holz, Stroh, Papier, ist ihre Einwirkung eine äußerst energische, die sich bis zur Entzündung steigern kann. Da derartige Unfälle beim Transport sich schon wiederholt ereigneten, so ist die Beförderung der roten rauchenden Salpetersäure gegenwärtig nur in Kieselgurverpackung zugelassen. Neuerdings verschwindet die rote rauchende Salpetersäure mehr und mehr aus dem Handel und wird durch farblose, fast wasserfreie Salpetersäure ersetzt.

Prüfung. Ihr spezifisches Gewicht betrage 1,486—1,50. In der Wärme sei die Säure völlig flüchtig. Die mit der 10fachen Menge Wasser verdünnte Säure werde weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) getrübt.

Aqua regis, Acidum chloro-nitrosum. Königswasser, ist eine Mischung von 1 T. Salpetersäure und 3 T. Salzsäure. Ihren Namen hat sie davon erhalten, daß sie den König der Metalle, das Gold, aufzulösen im stande ist. Ihre chemische Wirkung beruht auf der Bildung von Chlor. Das Königswasser wird arzneilich sehr selten zu äußerlicher Anwendung (Ätzungen) verordnet.

Phosphor.

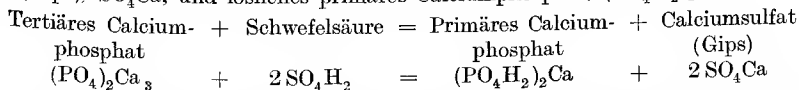
Phosphorus. P = 31.

Der Phosphor (von $\varphi\acute{o}\varsigma$, phos, Licht und $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$, phoros, Träger) kommt in der Natur nicht frei vor, dagegen ist er in Form von Verbindungen weit verbreitet. Er findet sich als Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, im Apatit und Phosphorit. Durch Verwitterung dieser Mineralien gelangen die phosphorsauren Salze in die Ackerkrume, werden aus dieser von den Pflanzen aufgenommen und zur Bildung komplizierterer unorganischer und organischer Verbindungen benützt. Vornehmlich enthalten die Samen der Pflanzen Phosphorverbindungen. Im tierischen Organismus besteht das Knochengerüst zum größten Teil aus Calciumphosphat. Erhebliche Mengen der in den Nahrungsmitteln enthaltenen Phosphorverbindungen werden vom tierischen Organismus durch den Urin und die Fäces in Form phosphorsaurer Salze wieder ausgeschieden und gelangen so als Dünger in die Ackerkrume zurück.

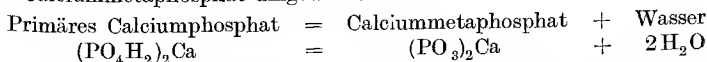
Der Phosphor wurde zuerst im Jahre 1669 von dem Hamburger Alchemisten *Brand* durch Destillation von eingedampftem Urin erhalten; im Jahre 1769 lehrte *Scheele* in Schweden seine Darstellung aus Knochen. Den

Namen Phosphor erhielt der neue Körper von seiner Eigenschaft, im Dunklen zu leuchten (Lichtträger).

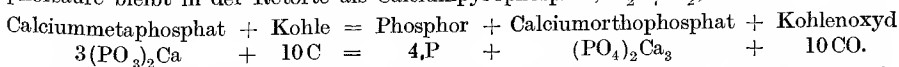
Darstellung. 1. Nach der älteren Methode aus den Knochen. Die Knochen werden, um das Fett aus ihnen zu gewinnen, zunächst mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin extrahiert, hierauf werden sie, um die Leimsubstanzen zu gewinnen, mit Wasser gekocht, alsdann in Flammöfen weiß gebrannt. Die so erhaltene „Knochenasche“ besteht der Hauptsache nach aus tertiärem Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$. Sie wird mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes englischer Schwefelsäure erwärmt, und man erhält unlösliches Calciumsulfat (Gips), SO_4Ca , und lösliches primäres Calciumphosphat, $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$.



Man filtriert die Lösung des primären Calciumphosphates von dem unlöslichen Gips ab, vermischt sie mit Holzkohle, verdampft sie in Bleifannen bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand zur Rotglut. Durch diese Operation wird das primäre Calciumphosphat in Calciummetaphosphat umgewandelt.

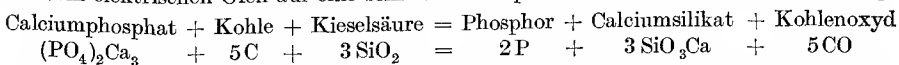


Die Mischung von Calciummetaphosphat und Kohle wird nun aus Retorten von feuerfestem Ton bei Weißglühhitze destilliert. Die Hälfte der Phosphorsäure wird von der Kohle zu Phosphor reduziert, welcher überdestilliert und unter Wasser aufgefangen wird. Die Kohle selbst verbrennt dabei zu Kohlenoxyd. Die andere Hälfte der Phosphorsäure bleibt in der Retorte als Calciumpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2$, zurück.



Da der so gewonnene Phosphor nicht ganz rein ist, so wird er nochmals aus gußeisernen Retorten destilliert, unter Wasser geschmolzen, durch Leder gepreßt und durch Aufsaugen in Glasröhren in Stangenform gebracht.

2. Nach dem elektrischen Verfahren. Gegenwärtig wetteifert das elektrische Verfahren erfolgreich mit dem oben beschriebenen älteren: Knochenasche oder natürliche mineralische Phosphate (beide aus $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ bestehend) werden im feingepulverten Zustande mit Sand (Kieselsäure) und Kohle gemischt. Die Mischung wird im elektrischen Ofen auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt. Nach der Gleichung:



erfolgt die Bildung von Kohlenoxyd, eines flüssigen Calciumsilikats, welches als Schlacke abfließt und von Phosphordämpfen, welche in Wasser geleitet und kondensiert werden.

Gelber Phosphor. Der gewöhnliche Phosphor bildet wachsartige, durchscheinende Massen von weißlichgelber Farbe. Bei mittlerer Temperatur ist er wachsw weich und läßt sich bequem schneiden, bei niedriger Temperatur ist er spröde und brüchig. Er schmilzt bei 44° und siedet bei 290° . Durch Einwirkung des Sonnenlichtes bedeckt er sich mit einer undurchsichtigen rötlichen Schicht, die wahrscheinlich aus rotem Phosphor besteht.

An feuchter Luft oxydiert sich der Phosphor bei niedriger Temperatur langsam zu Phosphoriger Säure, PO_3H_3 : er zerfließt. Dabei entwickelt er einen eigentümlichen Geruch und leuchtet im Dunklen. Der Geruch ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die umgebende Luft ozonisiert ist. — Auf mehr als 40° an der Luft erwärmt, entzündet sich der Phosphor und verbrennt zu Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 . Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig, worauf sich ein Verfahren zum Nachweise von Phosphor gründet.

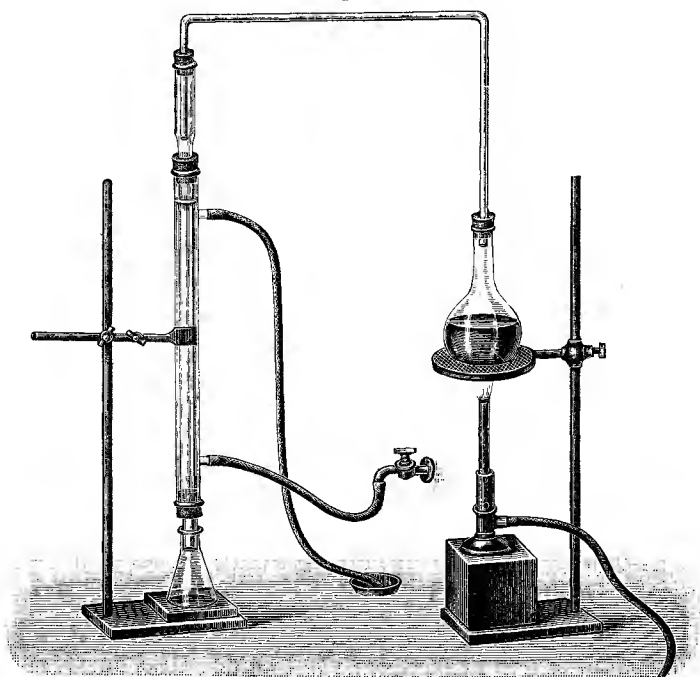
(*Mitscherlichscher* Phosphornachweis.) (Fig. 19.) — In Wasser ist Phosphor unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Äther, fetten und ätherischen Ölen, leichter löst er sich in Schwefelkohlenstoff. Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff kristallisiert er bei langsamem Verdunsten in diamantglänzenden Oktaedern.

In den Handel kommt der Phosphor im kleinen in Stangenform, im großen in Blöcken.

Neben seiner medizinischen Anwendung wird er benützt zur Bereitung von Gift für Mäuse und Ratten, als Zusatz zu Bronzelegierungen, um diesen besondere Härte zu verleihen (*Phosphorbronze*), und zur Herstellung von Zündhölzern. Seit dem Jahre 1908 ist in Deutschland die Verwendung von gewöhnlichem Phosphor in der Zündholzindustrie gesetzlich verboten wegen der mit der Verarbeitung verbundenen Gefahr für die Gesundheit der Arbeiter (*Phosphornekrose*).

Die giftigen Eigenschaften des Phosphors sind bekannt; nicht minder gefährlich als das Einnehmen von Phosphor sind auch Phosphorbrandwunden. Als Gegengift wird innerlich gegenwärtig verharztes Terpentinöl ge-

Fig. 19.



geben. Phosphorbrandwunden werden mit Höllensteinlösung behandelt. Aufbewahrung: Unter Wasser an einem kühlen Orte, sehr vorsichtig.

Außer dem gelben oder kristallinischen Phosphor ist noch eine andere, allotrope Modifikation bekannt.

Der rote oder sogenannte **amorphe Phosphor**. Derselbe wurde im Jahre 1845 von *Schrötter* in Wien entdeckt und wird gewonnen, indem man gewöhnlichen Phosphor längere Zeit unter Luftabschluß, der durch eine Kohlensäureatmosphäre erreicht wird, auf 240—250° erhitzt. Er bildet ein rotbraunes, nicht amorphes, sondern kristallinisches Pulver, welches nicht giftig ist, sich erst bei 260° entzündet (es geht nämlich diese Modifikation bei 260° wieder in die gelbe über) und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Seine Hauptanwendung findet er zur Darstellung der Reibflächen der sogenannten schwedischen Feuerzeuge. Die Reibflächen derselben bestehen aus einer Mischung von amorphem Phosphor und Schwefelantimon, welche mit etwas Gummischleim angerührt ist.

Nachweis von Phosphor nach *Mitscherlich* (Fig. 19):

Die zu untersuchende Substanz wird in einen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt gebracht, mit Wasser genügend verdünnt, mit Weinsäure angesäuert und der Destillation unterworfen. Da, wo die Dämpfe sich verdichten, also mit der Luft in Berührung kommen, beobachtet man ein charakteristisches Leuchten. Die Operation ist in einem dunklen Raume auszuführen. Terpentinöl, Alkohol, Phenol u. a. können das Leuchten verhindern. Das Destillat enthält phosphorige Säure, Phosphorsäure, unter Umständen auch Phosphorkügelchen. Dampft man das Destillat mit Salpetersäure oder Chlorwasser ein, so erhält man Phosphorsäure, die man durch die Reaktionen derselben nachweisen kann (s. Phosphorsäure).

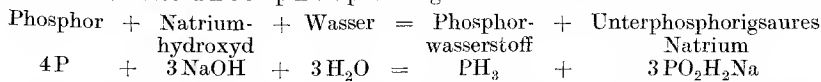
Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphor bildet mit dem Wasserstoff drei Verbindungen:

| | | |
|------------------------|-------------|----------------------|
| PH_3 | gasförmiger | Phosphorwasserstoff, |
| P_2H_4 | flüssiger | " |
| P_4H_6 | fester | " |

In der Regel erhält man bei der Darstellung der Phosphorwasserstoffe ein Gemenge von allen drei Verbindungen. Ist in einem solchen flüssiger Phosphorwasserstoff, wenn auch nur in Spuren vorhanden, so tritt bei Berührung mit Luft Selbstentzündung ein.

Darstellung. Beim Erhitzen von Phosphor mit Natron- oder Kalilauge entsteht gasförmiger Phosphorwasserstoff, daneben kleine Mengen des flüssigen P_2H_4 . Im Rückstand bleibt unterphosphorigsaures Natrium oder Kalium.



Auch durch Zersetzen von Phosphorcalcium mit Wasser oder Säuren werden Phosphorwasserstoffe erhalten. Darauf beruht der bekannte chemische Scherz, Irrlichter nachzuahmen. Man wirft nämlich etwas Phosphorcalcium in Wasser. Allmählich zersetzt sich dieses und gibt in kürzeren oder längeren Zwischenräumen kleine, von verbrennendem Phosphorwasserstoff herrührende Flämmchen.

Phosphor und Halogene.

Der Phosphor vereinigt sich mit den Halogenen direkt und zwar je nach den Mengenverhältnissen, in denen die Halogene angewendet werden, zu Verbindungen nach den Formeln PX_3 und PX_5 . Bekannt sind:

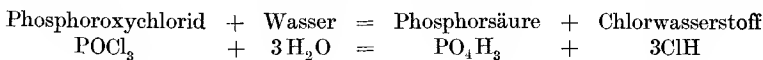
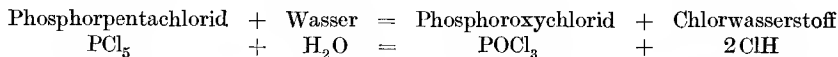
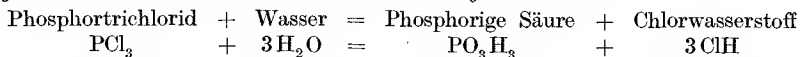
| | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| PCl_3 Phosphortrichlorid. | PBr_3 Phosphortribromid. | PJ_3 Phosphortrijodid. |
| PCl_5 Phosphorpentachlorid. | PBr_5 Phosphorpentabromid. | — — |

Die Chlorverbindungen werden erhalten durch Verbrennen von Phosphor im Chlorstrom, wobei sich je nach der Menge des Chlors Phosphortrichlorid, PCl_3 , oder Phosphorpentachlorid, PCl_5 , bildet. Ersteres ist eine farblose Flüssigkeit,

letzteres bildet gelblichweiße Kristalle, welche sich bei schwachem Erhitzen ohne Zersetzung verflüchtigen, durch starkes Erhitzen in Chlor und Phosphortrichlorid zerlegt werden.

Phosphortribromid, PBr_3 , und Phosphortrijodid, PJ_3 , bilden sich ebenfalls durch direkte Vereinigung der Elemente. Sie sind wichtig als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff (s. diese).

Durch Wasser werden die Halogenverbindungen des Phosphors leicht zersetzt. Die Verbindungen PX_3 liefern dabei phosphorige Säure, die Verbindungen PX_5 Phosphorsäure, wobei in letzterem Falle zunächst Verbindungen von der Formel POX_3 , z. B. Phosphoroxychlorid, POCl_3 , entstehen.



Oxyde und Säuren des Phosphors.

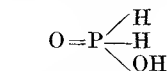
| | |
|---|---|
| P_4O_6 (P_2O_3) | Phosphortrioxyd, |
| P_2O_5 | Phosphorpentoxyd (Phosphorsäureanhydrid), |
| PO_2H_3 | Unterphosphorige Säure, |
| PO_3H_3 | Phosphorige Säure, |
| $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$ | Unterphosphorsäure, |
| PO_4H_3 | Phosphorsäure (Ortho-). |

Von der Orthophosphorsäure leiten sich noch 2 Anhydridsäuren durch Wasserabspaltung her:

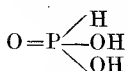


In den Säuren tritt der Phosphor als fünfwertiges Element auf.

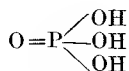
Die Konstitutionsformeln sind die folgenden:



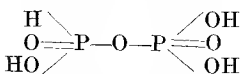
Unterphosphorige Säure.



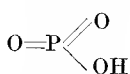
Phosphorige Säure.



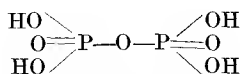
Phosphorsäure.



Unterphosphorsäure.



Metaphosphorsäure.



Pyrophosphorsäure.

Die Basizität der Säuren richtet sich nur nach der Anzahl derjenigen Wasserstoffatome, die in Form von Hydroxylgruppen vorhanden sind. So ist die unterphosphorige Säure nur einbasisch, die phosphorige Säure zweibasisch und die Phosphorsäure dreibasisch, obgleich jede der 3 Säuren in der Molekel 3 Wasserstoffatome enthält.

Phosphortrioxyd, P_4O_6 (P_2O_3). Dieser Körper entsteht, wenn man trockne Luft langsam über schwach erhitzten Phosphor leitet. Es ist ein weißes Pulver, welches aus der Luft leicht Sauerstoff und Feuchtigkeit aufnimmt und damit Phosphorsäure bildet.

Phosphorpentoxyd, P_2O_5 , Phosphorsäureanhydrid, wird erhalten durch Verbrennen von Phosphor im Sauerstoffstrome oder in einem trockenen Luftstrome. Im kleinen läßt sich der Versuch gefahrlos durch

Verbrennen einer kleinen Menge Phosphor unter einer gut schließenden Glasglocke ausführen. Das Phosphorpentoxyd bildet hygroskopische, weiße Flocken, welche an der Luft zerfließen. In heißem Wasser löst es sich auf zu Orthophosphorsäure, PO_4H_3 , in kaltem Wasser zu Metaphosphorsäure, PO_3H .

Wegen der großen Neigung, Wasser anzuziehen, ist das Phosphorpentoxyd ein ausgezeichnetes Mittel zum Trocknen von Gasen und wird deshalb zu diesem Zwecke vielfach angewandt.

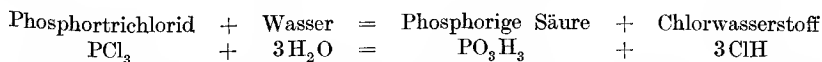
Unterphosphorige Säure, PO_2H_3 , *Acidum hypophosphorosum*. Dieselbe wird dargestellt durch Zerlegen ihres Baryumsalzes mittels Schwefelsäure und nachheriges Einengen der Lösung im luftverdünnten Raume. Sie bildet meist eine sirupartige Flüssigkeit, kann aber auch in Kristallform erhalten werden.

Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Erhitzen von Phosphor mit ätzenden Alkalien, z. B. Kaliumhydroxyd. Nebenbei bilden sich Phosphorwasserstoffe (s. S. 101).

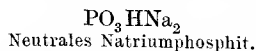
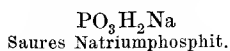
Die unterphosphorige Säure ist, trotzdem sie drei Wasserstoffatome enthält, nur eine einbasische Säure, denn nur eines der drei H-Atome ist gegen Metall ersetzbar (s. S. 102). Die Salze dieser Säure heißen „Hypophosphite“. In der Arzneikunde werden angewendet: Natriumhypophosphit, $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$, *Natrium hypophosphorosum*, und Calciumhypophosphit, *Calcium hypophosphorosum*, $(\text{PO}_2\text{H}_2)_2\text{Ca}$.

Die unterphosphorige Säure ist ein kräftiges Reduktionsmittel, indem sie die Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen und in Phosphorsäure überzugehen. Aus Quecksilber- und Silbersalzen scheidet sie die Metalle aus, Schwefelsäure reduziert sie zu schwefliger Säure, zu Schwefel, ja bis zu Schwefelwasserstoff.

Phosphorige Säure, PO_3H_3 , *Acidum phosphorosum*. Sie entsteht neben Phosphorsäure bei langsamer Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. — Rein wird sie durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser erhalten.



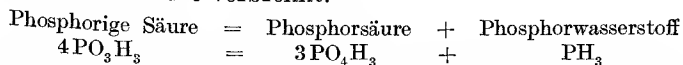
Sie bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Als zweibasische Säure (s. S. 102) bildet sie saure und neutrale Salze.



Die Salze werden *Phosphite* genannt. Die phosphorige Säure zeigt ebenfalls reduzierende Eigenschaften, wenn auch nicht in so hohem Grade wie die unterphosphorige Säure.

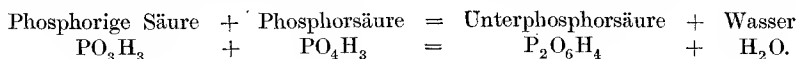
Reaktionen. Gold- und Silbersalze werden beim Erwärmen zu Metall reduziert, Merkuronitrat wird zu metallischem Quecksilber, Merkurichlorid zu Merkurochlorid (Kalomel) reduziert, Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt. —

Beim Glühen zerfällt sie in Phosphorsäure und in Phosphorwasserstoff, welcher mit heller Flamme verbrennt.



Unterphosphorsäure, $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$. Diese Säure bildet sich bei langsamer Oxydation des Phosphors und ist aufzufassen als eine Zwischenstufe zwischen der phos-

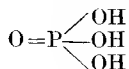
phorigen Säure und der Phosphorsäure. Wir können sie uns entstanden denken aus 1 Molekel phosphoriger Säure und 1 Molekel Phosphorsäure unter Austritt von 1 Molekel Wasser.



Die Phosphorsäuren.

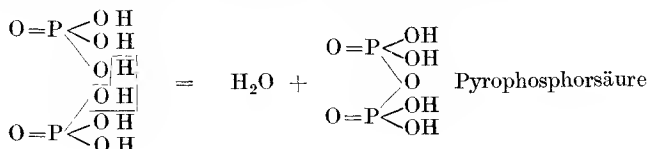
Wir kennen drei Modifikationen der Phosphorsäure, welche zueinander in einem einfachen Verhältnis stehen:

1. Die gewöhnliche oder Orthophosphorsäure, PO_4H_3 ,

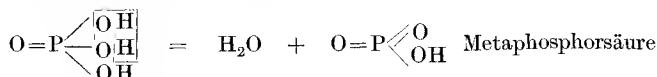


ist diejenige, von welcher sich die beiden anderen Modifikationen ableiten lassen.

2. Die Pyrophosphorsäure, $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, entsteht dadurch, daß zwei Molekeln der Orthophosphorsäure unter Abgabe von 1 Molekel Wasser zusammentreten; sie ist eine Anhydrosäure.

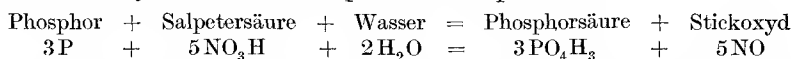


3. Die Metaphosphorsäure, PO_3H , entsteht dadurch, daß aus einem Molekel Orthophosphorsäure 1 Molekel Wasser austritt; sie ist ebenfalls eine Anhydrosäure.



Der eben angeführte Zusammenhang der drei Phosphorsäuren wird dadurch bestätigt, daß in der Tat beim Erhitzen von Orthophosphorsäure unter Abgabe von Wasser Pyro- und Metaphosphorsäure gebildet werden. Umgekehrt können die beiden letzteren Säuren durch Erhitzen mit Wasser wieder in Orthophosphorsäure übergeführt werden.

Gewöhnliche Phosphorsäure (Orthophosphorsäure), PO_4H_3 . Freie Phosphorsäure kommt in der Natur nicht vor, wohl aber Salze derselben, besonders Calciumsalze (s. S. 98). Dargestellt wird reine Phosphorsäure durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure.



Die Oxydation verläuft aber nicht gleich vollständig, sondern es bildet sich zuerst phosphorige Säure, PO_3H_3 , die dann durch weitere Einwirkung der Salpetersäure in Phosphorsäure übergeht.

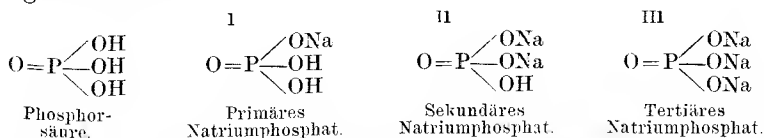
In einem Kolben mit Rückflußkühler wird 1 T. Phosphor mit 12–14 T. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 auf einer Temperatur von etwa 70° gehalten. Man

setzt das Erhitzen so lange fort, bis der Phosphor gelöst ist und eine gezogene Probe Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt, bis also phosphorige Säure nicht mehr vorhanden ist.

Ist dies der Fall, so destilliert man den Überschuß der Salpetersäure möglichst ab, bringt den Rückstand in eine Porzellanschale und erhitzt ihn so lange, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Hierauf verdünnt man ihn mit einer nicht zu kleinen Menge heißen Wassers, leitet in die heiße Flüssigkeit, um Arsenverbindungen zu entfernen, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und läßt den Kolben gut verstopft an einem warmen Orte mehrere Tage stehen. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft und, um Schwefelsäure zu entfernen, schwach geglüht. Der erkaltete Glührückstand, der zum Teil aus Pyro- und Metaphosphorsäure besteht, wird in Wasser gelöst und die Lösung, um die letztgenannten Säuren in Orthophosphorsäure zu verwandeln, längere Zeit gekocht. — In der Großtechnik kürzt man dieses Verfahren dadurch ab, daß man den Phosphor zuerst an der Luft verbrennen läßt, die Verbrennungsprodukte dann mit Salpetersäure zu Ende oxydiert und, wie eben beschrieben, weiter verarbeitet.

Im wasserfreien Zustande bildet die Orthophosphorsäure farblose, säulenartige, rhombische Kristalle, die sehr leicht zerfließlich sind.

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure; ihre drei Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Die von ihr sich ableitenden Salze heißen Phosphate. — Je nachdem nun 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff in der Phosphorsäure durch Metall vertreten sind, können 3 Reihen von Salzen gebildet werden.



Die Nomenklatur dieser Verbindungen war lange Zeit eine wenig einheitliche. Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen müssen wir die Verbindungen Nr. I und Nr. II als saurer Salze betrachten, da sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten. Aber nur Nr. I reagiert gegen Lackmus sauer, Nr. II reagiert annähernd neutral und Nr. III zeigt entschieden alkalische Reaktion. Aus diesem Grunde nannte man früher, den Reaktionen gegen Lackmus entsprechend, Nr. I $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ saures Natriumphosphat, Nr. II PO_4HNa_2 neutrales Natriumphosphat, Nr. III PO_4Na_3 basisches Natriumphosphat. Gegenwärtig nennt man diejenigen Salze, welche aus der Phosphorsäure durch Ersetzung eines H-Atomes mit Metall entstehen (also Formel Nr. I), primäre, die durch Ersetzung zweier H-Atome entstehenden sekundäre (Nr. II) und diejenigen, welche durch Ersetzung aller drei H-Atome entstanden sind (Nr. III), tertiäre Phosphate, ohne sich um die Reaktion der Salze zu kümmern.

Reaktionen. Die Orthophosphorsäure gibt in neutralisierter Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, PO_4Ag_3 , der in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich ist. — Mit Ammoniummolybdat gibt sie in salpetersaurer Lösung beim Anwärmen einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon, $\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_3(\text{NH}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, der in Ammoniak löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist. — Mit Magnesiumsalzen gibt sie in ammoniakalischer Flüssigkeit bei Gegenwart von Ammoniumchlorid einen weißen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat, $\text{PO}_4\text{MgNH}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches in Säuren löslich, in Ammoniak aber unlöslich ist (s. Magnesiumverbindungen S. 189).

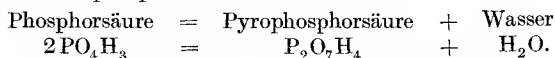
Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Acidum phosphoricum* eine wäßrige Lösung der Orthophosphorsäure aufgenommen.

***Acidum phosphoricum*, P h o s p h o r s ä u r e.** Eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht = 1,154 ist, was einem Gehalt von 25 Proz. an der Verbindung PO_4H_3 entspricht. Nach dem Neutralisieren der Säure mit Natriumkarbonat entsteht auf Zusatz von Silbernitrat gelbes, in Ammoniak und in Salpetersäure lösliches Silberphosphat, PO_4Ag_3 .

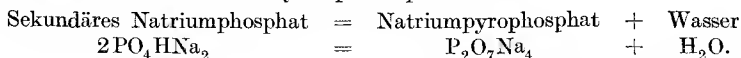
Prüfung. Sie soll durch Silbernitrat weder in der Kälte noch beim Erwärmen (weiße Trübung in der Kälte = Chlor, bräunlich-schwarze Abscheidung beim Erwärmen — metallisches Silber = phosphorige Säure) und durch Schwefelwasserstoff auch nach Ablauf längerer Zeit nicht verändert werden (Metalle, ferner Arsen). — Mit 3 Raumteilen Wasser verdünnt, soll sie weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure, aus dem Phosphor selbst oder aus dem bei der Darstellung benutzten Schwefelwasserstoff stammend), noch nach dem Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Ammoniumoxalat verändert werden (Calciumverbindungen, namentlich in Phosphorsäure ex ossibus enthalten). — Mit der 4fachen Raummenge Alkohol gebe sie eine klare Mischung (Trübung könnte von Kieselsäure und Phosphaten der Alkalien herrühren). — Wird über eine Mischung von 2 cem Phosphorsäure mit 2 cem konzentrierter Schwefelsäure 1 cem Ferrosulfatlösung geschichtet, so soll an der Berührungsschicht keine dunkle Zone entstehen (Salpetersäure). — Wird 1 cem Phosphorsäure mit 3 cem Zinnchlorürlösung vermischt, so soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten (Arsen; die dunkle Färbung rührt von elementarem Arsen her).

Große Mengen Phosphorsäure werden gegenwärtig durch Zersetzung von Knochenasche oder mineralischem Calciumphosphat mit Schwefelsäure dargestellt (*Acidum phosphoricum ex ossibus*). Solche Präparate enthalten stets erhebliche Mengen von Kalk und Schwefelsäure und sind, wie aus der Prüfungsvorschrift der Phosphorsäure hervorgeht, vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Arzneiliche Verwendung soll nur die durch direkte Oxydation des Phosphors gewonnene Phosphorsäure finden.

Pyrophosphorsäure, $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, ***Acidum pyrophosphoricum***, wird erhalten durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf ca. 250° .

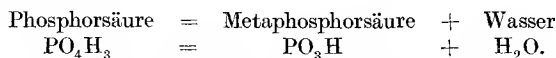


Sie bildet eine weiße kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. In wäßriger Lösung geht sie beim Erhitzen — oder in der Kälte nach längerem Stehen — unter Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure über. Sie ist eine vierbasische Säure. Die Alkalisalze der Pyrophosphorsäure werden durch Glühen der sekundären orthophosphorsauren Salze erhalten und heißen **Pyrophosphate**.



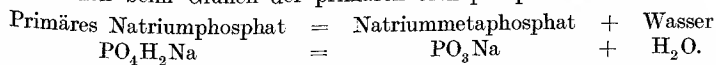
Reaktionen. Die Pyrophosphorsäure gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silberpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_4$, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist. Sie koaguliert in der Kälte Eiweiß nicht.

Metaphosphorsäure, PO_3H , gewinnt man durch Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure auf 400° .



Sie entsteht auch durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 , in kaltem Wasser. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung geht sie indessen wieder in Orthophosphor-

säure über. — Sie ist eine einbasische Säure. Die Alkalisalze, Metaphosphate genannt, entstehen beim Glühen der primären orthophosphorsäuren Salze.



Reaktionen. Metaphosphorsäure gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weißen, gallertartigen Niederschlag, der in Salpetersäure, sowie in Ammoniak löslich ist. — Die freie Säure koaguliert Eiweiß schon in der Kälte.

Acidum phosphoricum glaciale, Eisphosphorsäure, früher officinell, wird durch Erhitzen von Orthophosphorsäure gewonnen und ist ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphorsäure. Das Handelspräparat ist meist durch Magnesium- und Calciumverbindungen verunreinigt.

Arsen.

Arsenium. As = 75.

Das Arsen ist in der Natur ziemlich verbreitet; im gediegenen Zustande kommt es vor als *Scherbenkobalt* oder *Fliegenstein*, außerdem findet es sich in gebundenem Zustande in sehr vielen Mineralien, z. B. *Arsenikblüte*, As_2O_3 , *Realgar*, As_2S_2 , *Auripigment*, As_2S_3 , *Arseneisen*, FeAs_2 , *Arsen kies* oder *Miespickel*, $\text{FeAs}_2 + \text{FeS}_2$, *Speiskobalt*, CoAs_2 , *Weißnickelerz*, NiAs_2 , in *Fahlerzen* und in zahlreichen anderen Mineralien. Auch einige Mineralquellen enthalten kleine Mengen von Arsenverbindungen, besonders die *Levicoquellen* in Tirol.

Das Arsen schließt sich an den Phosphor eng an; die natürliche Verwandtschaft dieser beiden Elemente zeigt sich besonders darin, daß alle ihre Verbindungen eine analoge Zusammensetzung besitzen. Es unterscheidet sich von dem Phosphor jedoch dadurch, daß es schon ein wenig nach der Gruppe der Metalle hinneigt. Seine Sauerstoffverbindungen, z. B. das *Arsenigsäureanhydrid*, As_2O_3 oder besser As_4O_6 , zeigen nur schwach sauren Charakter.

Das Arsen kann durch Reduktion des Arsenigsäureanhydrids mit Kohle erhalten werden. Es ist ein stahlgrauer, spröder, kristallinischer Körper, der, an der Luft erhitzt, zu Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3 , verbrennt. Bei Abschluß der Luft erhitzt, verflüchtigt es sich („sublimiert“) und legt sich, in einem kalten Glasrohr verdichtet, als brauner glänzender „Spiegel“ an die Wandungen. — In einigen Gegenden wird eine Abkochung des natürlich vorkommenden Arsens, des *Scherbenkobalts* (ein Mineral, welches übrigens mit dem Elemente Kobalt nichts als den Namen gemeinsam hat), als „Fliegengift“ benützt.

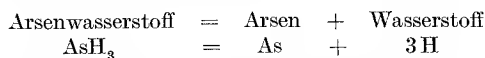
Arsen und Wasserstoff.

Wie Stickstoff und Phosphor, so verbindet sich auch das Arsen mit dem Wasserstoff, es ist aber nur eine Verbindung, AsH_3 , genauer untersucht.

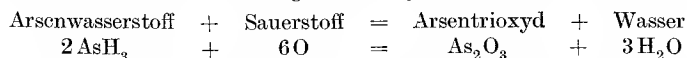
Arsenwasserstoff, AsH_3 , wird im reinen Zustande erhalten durch Zersetzen einer Legierung von Arsen und Zink mittels verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.



Er ist ein farbloses Gas von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch und sehr giftigen Eigenschaften. Durch Glühhitze wird es zerlegt in metallisches Arsen und in Wasserstoff.



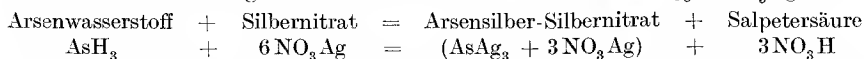
Eine solche Zerlegung geht vor sich, wenn man den Arsenwasserstoff, wie dies in Fig. 20, S. 110, erläutert ist, durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre leitet. Er wird dabei in metallisches Arsen und in Wasserstoff zerlegt. Ersteres verdichtet sich an den kälteren Teilen des Glasrohres als brauner, glänzender Spiegel („Arsenspiegel“); der Wasserstoff entweicht. — An der Luft entzündet, verbrennt Arsenwasserstoff mit fahler, blauer Flamme zu Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3 , und Wasser.



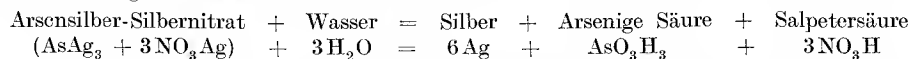
Hält man aber in eine solche Arsenwasserstoffflamme einen kalten Gegenstand, z. B. eine kalte Porzellanschale oder einen kalten Porzellanmörser, so erfährt die Flamme dadurch eine so starke Abkühlung, daß nur der Wasserstoff verbrennt, während das Arsen sich in Gestalt glänzender brauner Flecken an dem betreffenden Gegenstand absetzt („Arsenflecken“).

Von besonderer Wichtigkeit ist auch das Verhalten des Arsenwasserstoffgases gegen Silbernitrat. Man hat dabei scharf auseinanderzuhalten die Einwirkung auf eine konzentrierte und die Einwirkung auf eine verdünnte Silbernitratlösung.

1. Leitet man Arsenwasserstoff in eine konzentrierte, 50prozentige Silbernitratlösung ein, so entsteht unter Freiwerden von Salpetersäure eine in gelben Kristallen zu erhaltende Verbindung Arsensilber-Silbernitrat, $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{NO}_3\text{Ag}$.

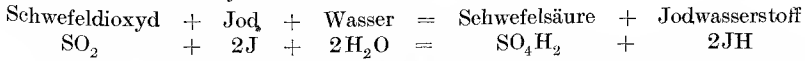


Diese Verbindung löst sich in wenig Wasser unzersetzt auf, auf Zusatz von viel Wasser aber spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure, wobei sich das Silber in feiner Verteilung als schwarzer Niederschlag ausscheidet.



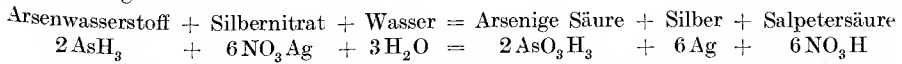
Diese (sogenannte *Gutzeit'sche*) Reaktion war von der Ph. Germ. II. in vielen Fällen, z. B. bei den meisten Säuren, zur Prüfung auf Arsenverbindungen benützt worden. Die Ph. Germ. II. ließ z. B. aus den offizinellen Säuren mit Hilfe von arsenfreiem Zink Wasserstoff entwickeln und diesen durch ein mit 50prozentiger Silbernitratlösung befeuchtetes Filtrierpapier auf einen etwaigen Gehalt an Arsenwasserstoff prüfen. Bei Anwesenheit von Arsenverbindungen werden diese in Arsenwasserstoff übergeführt, und man erhält nun auf dem präparierten Filtrierpapier einen gelben Fleck. Derselbe ist hervorgerufen durch Bildung der gelben Verbindung $\text{AsAg}_3 + 3\text{NO}_3\text{Ag}$. Charakteristisch für diese Flecken ist, daß sie blaues Lackmuspapier röten (wegen der gebildeten Salpetersäure), daß sie an den äußeren Rändern braun gefärbt erscheinen, weil naturgemäß dort die relativ größte Menge von Wasser sich befindet, ferner daß sie auf Zusatz von Wasser (oder verdünntem Ammoniak) sich sofort tiefschwarz färben, indem durch die vorhin angegebene Reaktion metallisches Silber ausgeschieden wird. — Ver-

wechselt könnten solche Flecken werden mit ähnlich aussehenden, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine gleich konzentrierte Silbernitratlösung entstehen. Diese letzteren reagieren zwar auch sauer, sie werden jedoch durch Zusatz von Wasser nicht sofort schwarz. Da in diesen Fällen der Schwefelwasserstoff meist durch Reduktion von Schwefeldioxyd mittels des naszierenden Wasserstoffs entsteht, so schrieb die Ph. Germ. II. zu diesen Prüfungen stets einen Zusatz von Jod vor. Dieses führt etwa vorhandenes Schwefeldioxyd in Schwefelsäure über.



Da verdünnte Schwefelsäure in der Kälte durch Wasserstoff nicht zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, ist ein Irrtum bei Einhaltung dieser Bedingungen nahezu ausgeschlossen.

2. Läßt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Lösung von Silbernitrat einwirken, so entsteht schon bei einer Auflösung in dem Verhältnis von 1 : 4 nicht erst die eben beschriebene gelbe, kristallisierende Verbindung, sondern das Silbernitrat wird sofort zu metallischem Silber reduziert, welches in sehr feiner Verteilung als schwarzer Niederschlag ausfällt.



Fällt man aus einer solchen Lösung mit Salzsäure alles Silber aus, so läßt sich in dem Filtrat das Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelarsen nachweisen.

Für Pharmazeuten ist nun der reine Arsenwasserstoff weniger wichtig, vielmehr sind es Gemische von Arsenwasserstoff und freiem Wasserstoff, die man in der Regel zum Nachweis von Arsenverbindungen benützt. In solchen Gemengen mit Wasserstoff behält der Arsenwasserstoff die eben angeführten Eigenschaften bei; der freie Wasserstoff ist hier lediglich ein indifferentes Verdünnungsmittel. Bei der Bedeutung, die das Arsen für Pharmazeuten hat, soll der Nachweis desselben durch Überführung in Arsenwasserstoff etwas eingehender besprochen werden. Das gebräuchlichste Verfahren ist das von *Marsh* angegebene, der dabei benützte, in Fig. 20, S. 110, dargestellte Apparat führt allgemein den Namen „*Marshscher Apparat*“.

Das Verfahren nach *Marsh* zur Auffindung von Arsen beruht darauf, daß die Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, welcher dann an seinen chemischen Eigenschaften erkannt wird. Von besonderer Wichtigkeit ist nun, zu bemerken, daß durch Wasserstoff aus saurer Quelle*) nur die sauerstoffhaltigen (löslichen) Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, nicht aber die schwefelhaltigen (unlöslichen). Letztere können jedoch durch Wasserstoff aus alkalischer Quelle in Arsenwasserstoff umgewandelt werden. Während man also Arsenigsäureanhydrid und die anderen sauerstoffhaltigen Arsenverbindungen leicht mit Hilfe des *Marshschen* Apparates nachweisen kann, gelingt dies bei den Schwefelverbindungen ohne weiteres nicht. Diese müssen entweder vorerst durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Sauerstoffverbindungen übergeführt werden, oder man muß sie der Einwirkung von Zink und Kali- oder Natronlauge (Wasserstoff aus alkalischer Quelle) aussetzen.

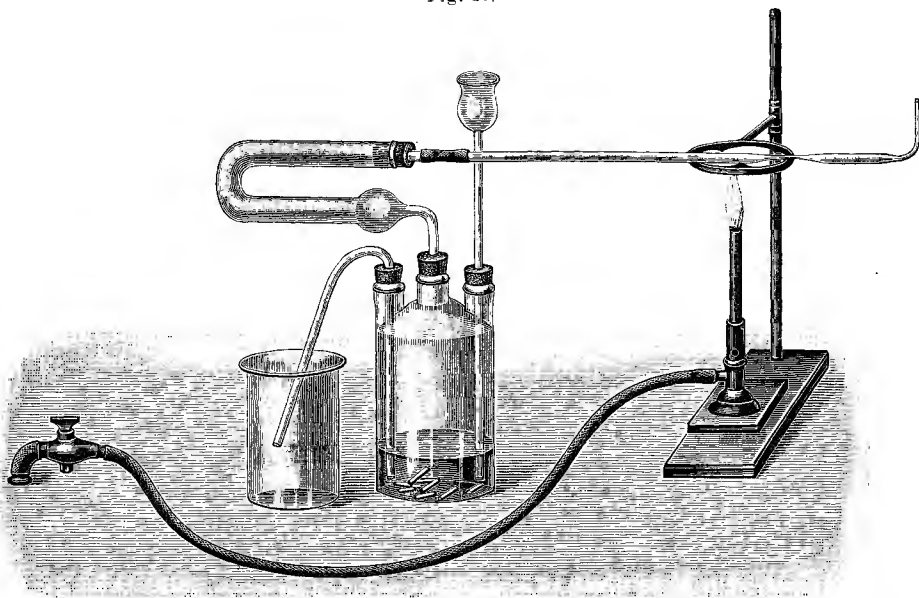
Zum Nachweis des Arsens nach der *Marshschen* Methode beschickt man die *Woulffsche* Flasche mit arsenfreiem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure. Chemisch reines Zink gibt nur eine träge Gasentwicklung, durch Zusatz einer Spur Platinchlorid oder

*) Wasserstoff aus saurer Quelle wird erhalten durch Zusammenbringen von Zink mit einer Säure (ClH oder SO_4H_2); Wasserstoff aus alkalischer Quelle durch Einwirkung von Zink auf eine ätzende Base (NaOH, KOH).

Kupfersulfat kann man die Entwicklung befördern. Sehr empfehlenswert ist die Anwendung dünner Zinkstangen, welche der Säure mehr Angriffspunkte bieten, daher bessere Wasserstoffentwicklung geben.

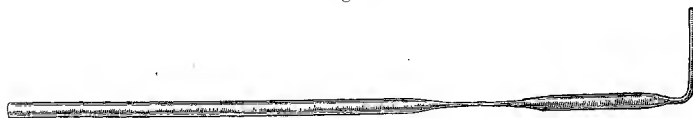
Der entwickelte Wasserstoff wird in dem Chlorkalciumrohr getrocknet und gelangt dann durch das an einer Stelle verjüngte und mit aufwärtsgebogener Spitze versehene, schwer schmelzbare Glasrohr (Fig. 21). Man läßt nun die Gasentwicklung eine gute Weile vor sich gehen, ohne das austretende Gas zu entzünden. Nachdem man

Fig. 20.



sich durch Auffangen des Gases in einem umgekehrten Probirrohr und Entzünden des Gases in dem letzteren an einer Flamme überzeugt hat, daß die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt ist (vgl. noch Wasserstoff S. 34), bedeckt man denselben der Vorrichtung halber mit einem Tuch und entzündet das ausströmende Wasserstoffgas. Man hat sich jetzt vor allen Dingen zu vergewissern, ob die angewendeten Reagentien arsenfrei sind. Zu diesem Zwecke hält man einen glatten kalten Porzellangegegenstand in die Flamme:

Fig. 21.



es darf sich auf diesem kein Fleck bilden! Hierauf erhitzt man das Glasrohr kurz vor der verengten Stelle längere Zeit zum Glühen. Es darf sich in dem Rohre keinerlei Färbung zeigen. — Hat man sich so überzeugt, daß die angewendeten Reagentien arsenfrei sind, so bringt man durch das Trichterrohr die zu untersuchende gelöste Substanz*) in den Kolben. Ist dieselbe arsenhaltig, so sieht man die Wasserstoffflamme eine eigentümliche, fahlblaue Färbung annehmen. — Hält man nach Entfernung des Brenners in die Flamme einen kalten Porzellangegegenstand, so scheiden sich an demselben die charakteristischen glänzenden, braunen Arsenflecken ab. Erhitzt

*) Die Lösung darf Salpetersäure, freies Chlor, auch Kaliumchlorat sowie Quecksilberverbindungen nicht enthalten.

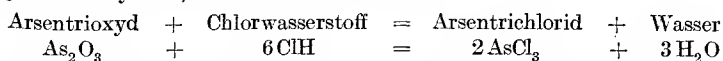
man das Glasrohr vor der verjüngten Stelle längere Zeit, so setzt sich das Arsen in dem verengten kälteren Teile des Rohres als brauner, glänzender Spiegel ab. Dieser Nachweis ist ein sehr scharfer und deshalb sehr gebräuchlicher. Da Antimon bei diesem Verfahren ganz ähnliche Erscheinungen gibt, so ist eine vorherige Trennung des Arsens vom Antimon erforderlich, wenn letzteres zugegen ist. Die Unterscheidung der Arsenflecken und -spiegel von den Antimonflecken und -spiegeln soll unter Antimonwasserstoff angegeben werden.

Von besonderer Wichtigkeit für den Nachweis des Arsens ist, daß man sich stets auf das gewissenhafteste davon überzeugt, daß die angewendeten Reagentien wirklich arsenfrei sind. Zuweilen bleibt auch die Bildung von Spiegeln und Flecken aus, selbst wenn verhältnismäßig große Mengen Arsen vorliegen. Dies ist unter anderem dann der Fall, wenn das austretende Gasgemisch nicht genügend getrocknet wurde. Es empfiehlt sich daher, nicht zu kurze und stets frisch gefüllte Chlorcalciumröhren anzuwenden.

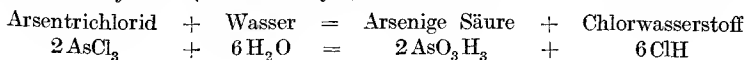
Arsen und die Halogene.

Von den Verbindungen des Arsens mit den Halogenen, Arsentrichlorid, AsCl_3 , Arsentribromid, AsBr_3 , Arsentrijodid, AsJ_3 , hat nur die Chlorverbindung für uns Interesse.

Arsentrichlorid, AsCl_3 , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Arsen. Dargestellt wird es am bequemsten durch Erhitzen von Arsentrioxyd (Arsenigsäureanhydrid) mit starker Salzsäure.

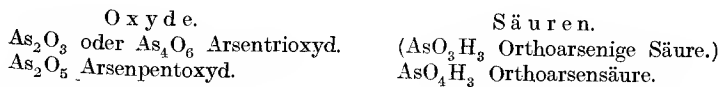


Es ist eine farblose, schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht verflüchtigt und stark giftig ist. Mit wenig Wasser ist sie unzersetzt mischbar, mit viel Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure und Arsenigsäureanhydrid (Arsentrioxyd).



Oxyde und Säuren des Arsens.

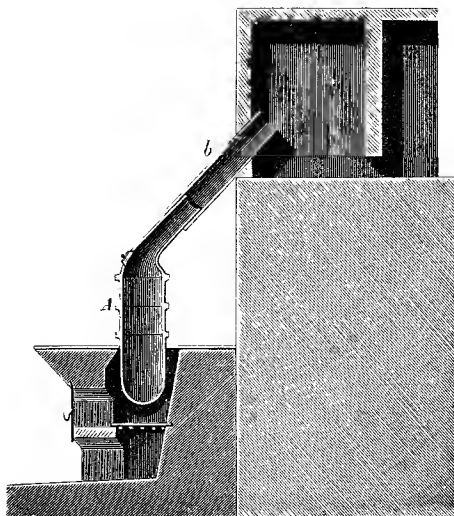
Das Arsen gibt zwei scharf ausgeprägte Oxydationsstufen, denen Säurehydrate entsprechen. Von den letzteren leiten sich, ebenso wie bei der Phosphorsäure, durch Wasserabspaltung Anhydrosäuren, — Meta- und Pyrosäuren — ab.



Arsentrioxyd, As_2O_3 , besser As_4O_6 , Arsenigsäureanhydrid, *Acidum arsenicosum*, weißer Arsenik, kommt in der Natur als Arsenblüte vor und wird durch Verbrennen von Scherbenkobalt (gediegenem Arsen) bei Luftzutritt und Verdichten des gebildeten gasförmigen Arsentrioxydes in langen, bis über 200 m ausgedehnten Kanälen, den sogenannten Giftfängen, dargestellt. In diesen setzt es sich in Form eines aus kleinen Oktaedern bestehenden Pulvers an. Letzteres kommt unter dem Namen Giftmehl

in den Handel, ist aber sehr häufig (durch Schwerspat) stark verfälscht. Rein ist das „Arsenigsäureanhydrid in Stücken“. Dasselbe wird aus dem Giftmehl durch vorsichtige Sublimation aus eisernen Retorten (Fig. 22) gewonnen: In der eisernen Retorte A wird das Giftmehl erhitzt; das Arsentrioxyd verflüchtigt sich und gelangt durch das Rohr b in eine Reihe von Kammern, in denen es verdichtet wird und zu einer festen, durch-

Fig. 22.

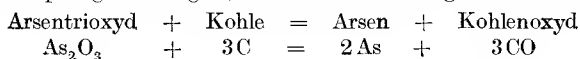


scheinenden, glasartigen Masse erstarrt, welche nach längerer Zeit undurchsichtig und porzellanartig wird. Diese Veränderung ist keine unwesentliche, vielmehr unterscheidet man je nach dem Zustande, in welchem sich das Arsenigsäureanhydrid befindet, eine glasige und eine porzellanartige Modifikation desselben.

Die glasige oder amorphe Modifikation, in welcher das Arsentrioxyd unmittelbar nach der Sublimation erhalten wird, ist in Wasser leichter löslich. Bei längerer Aufbewahrung wird sie undurchsichtig und geht allmählich in die porzellanartige oder kristallinische Modifikation über. Diese besteht aus mikroskopisch kleinen Oktaedern und ist in Wasser schwieriger und weniger löslich.

Das Arsentrioxyd bildet also geruchlose, farblose, entweder durchscheinende glasige, oder undurchsichtige porzellanartige Stücke von widerlich süßlichem, zugleich metallischem Geschmack. In Wasser ist es nur wenig und schwierig löslich. 1 T. löst sich langsam, aber vollständig in 15 T. siedendem Wasser auf, beim Erkalten der Lösung fällt der größte Teil wieder aus. — Durch Erhitzen mit Kohle (oder auf Kohle) wird es unter Verbreitung widerlich knoblauchartig riechender Dämpfe zu Arsen reduziert.

Dieses Verhalten ist zu einem einfachen Nachweis des Arsenigsäureanhydrids benützt worden: Man bringt ein kleines Körnchen Arsenigsäureanhydrid in den engen Teil eines Glasröhrchens, welches die in Fig. 23 gezeichnete Gestalt besitzt, so daß es an die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt gleichfalls in diesen engeren Teil, etwas oberhalb des Körnchens, einen dünnen, länglichen Splitter gut ausgeglühter Holzkohle ein. Hierauf erhitzt man mit einer kleinen Flamme zuerst den Kohlesplitter zum Glühen und nähert die Flamme alsdann dem weißen Körnchen, indem man die vorher wagrecht gehaltene Röhre allmählich in senkrechte Lage bringt. — Das Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich, passiert das glühende Kohlestückchen und wird von diesem zu metallischem Arsen reduziert, welches sich an den kälteren Teilen des Rohres als brauner, glänzender Arsenspiegel ablagert, wie dies aus der Figur ersichtlich ist.



Prüfung. Wird 1 T. Arsenigsäureanhydrid in 10 T. Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen gelöst, so darf die Lösung nach dem Verdünnen mit 10 T. Wasser und nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Gelbfärbung annehmen. (Schwefelarsen, welches in Ammoniakflüssigkeit löslich ist, durch Salzsäure aber wieder ausgefällt wird.) — Beim Erhitzen soll es ohne Rückstand flüchtig sein (Schwerspat, Gips würden glühbeständig hinterbleiben). Über die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Für den tierischen Organismus ist das Arsenigsäureanhydrid (der Arsenik, wie ihn das Volk nennt) schon in sehr kleinen Mengen ein tödliches Gift. Als Gegenmittel gilt frisch gefälltes Eisenhydroxyd, solange das Gift noch im Magen vorhanden ist. Unter dem Namen *Antidotum Arsenici* hatte die Ph. Germ. II. ein Eisenhydroxyd enthaltendes Gegenmittel aufgenommen. Dasselbe wird durch Umsetzen von *Liquor Ferri sulfurici oxydati* und *Magnesia usta* mit Hilfe von Wasser bereitet. Die Wirkung des Mittels beruht auf der Bildung von unlöslichem Ferriarsenit, AsO_3Fe . Da aber das normale Eisenhydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ein sehr empfindlicher Körper ist, der schon bei mäßiger Wärme oder bei längerer Aufbewahrung unter Wasserabspaltung in wasserärmere Hydroxyde $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_4$ und $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ übergeht, welche nicht die wichtige Eigenschaft besitzen, mit arseniger Säure jene unlösliche Verbindung einzugehen, so sind zur Bereitung des Antidotes die anzuwendenden Substanzen vor dem Zusammenmischen mit Wasser zu verdünnen, bei der Bereitung ist jede Erwärmung auszuschließen und das Antidot für jede Verordnung frisch darzustellen.

Arsenige Säure, AsO_3H_3 , **Arsenigsäurehydrat**, **orthoarsenige Säure**, ist noch nicht isoliert worden, aber wahrscheinlich in der wäßrigen Lösung des Arsentrioxyds enthalten. Dampft man eine solche Lösung ein, so erhält man niemals das Säurehydrat, sondern stets das Anhydrid As_2O_3 .

Die arsenige Säure, AsO_3H_3 , ist eine dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise neutrale Salze, wie die Zusammensetzung des arsenigsauren Silbers, AsO_3Ag_3 , und des arsenigsauren Kupfers, $(\text{AsO}_3)_2\text{Cu}_3$, zeigt. Die Salze werden **Arsenite** genannt.

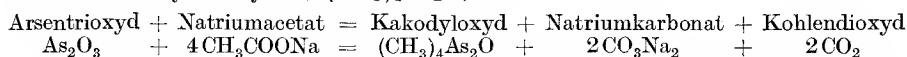
Die Mehrzahl der arsenigsauren Salze leitet sich aber nicht von der orthoarsenigen Säure, AsO_3H_3 , ab, sondern von der um 1 Molekel H_2O ärmeren metaarsenigen Säure, AsO_2H . Hierher gehören u. a. das arsenigsaure Natrium, AsO_2Na , und das in der *Fowlerschen* Lösung enthaltene Kaliumarsenit, AsO_2K . Die Salze der metaarsenigen Säure heißen „Metaarsenite“.

Reaktionen der arsenigen Säure (und des Arsentrioxyds): 1. Silbernitrat gibt mit neutralisierten Lösungen der arsenigen Säure einen gelben Niederschlag, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. — 2. Schwefelwasserstoff fällt aus Lösungen, welche freie Salzsäure enthalten, gelbes Arsentrisulfid, As_2S_3 ; dasselbe ist löslich in Schwefelammonium, kohlen-

Fig. 23.



sauren und doppeltkohlensauren Alkalien und Ammoniumkarbonat, ferner in ätzenden Alkalien und in Ätzammoniak. In Salzsäure ist es unlöslich. — 3. Durch Erwärmen mit **Zinnchlorürlösung** (s. Zinnchloriir) werden alle in saurer Flüssigkeit löslichen Arsenverbindungen zu **Arsen** reduziert, welches bei größeren Mengen sich als rotbraunes Pulver abscheidet, bei geringeren Mengen der zu prüfenden Flüssigkeit eine rotbraune Färbung erteilt (Arsennachweis des **Arzneibuches**, siehe unten). 4. Erhitzt man ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid mit der 3—4fachen Menge wasserfreiem Natriumacetat oder Kaliumacetat, so tritt der widerliche Geruch des **Kakodyloxyds**, $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2\text{O}$, auf.



Arsenpentoxyd, As_2O_5 , **Arsensäureanhydrid**, wird erhalten durch Oxydation von Arsentrioxyd mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und schwaches Glühen. Weiße Massen, in Wasser leicht löslich. Beim starken Glühen zerfällt es in Arsentrioxyd und Sauerstoff: $\text{As}_2\text{O}_5 = \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$.

Arsensäure, As_2O_5 , entsteht beim Auflösen ihres Anhydrids, As_2O_5 , in Wasser $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{As}_2\text{O}_4\text{H}_3$, und stellt ein kristallinisches Pulver dar, welches leicht zerfließt. Pharmazeutisch ist sie von geringer Bedeutung, sie wird ihrer oxydierenden Eigenschaften wegen in der Technik vielfach angewendet, z. B. bei der Darstellung der Rosanilinfarbstoffe durch das sogenannte **Arsensäureverfahren**. Sie ist eine dreibasische Säure und bildet wie die arsenige Säure vorzugsweise neutrale Salze. Ihre Salze heißen **Arseniate**.

Pyroarsensäure, $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4$, entsteht in harten glänzenden Prismen durch Erhitzen der Arsensäure auf etwa 180° .

Metaarsensäure, AsO_3H , wird durch Erhitzen der Pyroarsensäure auf 200° in Form einer perlmutterartig glänzenden Masse erhalten.

Beim Lösen in Wasser gehen sowohl Metaarsensäure als auch Pyroarsensäure sofort wieder in die **Orthoarsensäure** über.

Die Arsensäure und ihre Verbindungen sind etwa von gleicher Giftigkeit wie arsenige Säure.

Prüfung auf Arsen nach dem Arzneibuch.

Sehr viele anorganische Verbindungen enthalten aus den verwendeten Rohstoffen stammende Spuren von Arsenverbindungen, meist in Form der Sauerstoffverbindungen. Das **Arzneibuch** läßt deshalb auch viele anorganische Arzneimittel auf diese Verunreinigung prüfen.

Das **Marshsche Verfahren** (s. S. 109) ermöglicht den Nachweis der allergeringsten Spuren von Arsenverbindungen. Zur Prüfung der meisten anorganischen Verbindungen auf Arsen würde das Verfahren zwar ebenfalls anwendbar sein, es wäre aber für diesen Zweck zu umständlich. Das **Arzneibuch** läßt deshalb die meisten anorganischen Verbindungen mit Hilfe eines anderen, hinreichend scharfen Verfahrens auf Arsen prüfen.

Das Verfahren des **Arzneibuches** beruht darauf, daß **Zinnchlorür** bei Gegenwart von Chlorwasserstoff die Sauerstoffverbindungen des Arsens zu elementarem Arsen reduziert.



Als Reagens dient eine konzentrierte, mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Zinnchlorür, *Liquor stanni chlorati* (*Bettendorffs* Reagens).

Mischt man von der zu prüfenden Substanz, z. B. Salzsäure, 1 cem, mit der 3fachen Menge *Liquor stanni chlorati*, so darf innerhalb einer Stunde das Gemisch keine dunklere Färbung annehmen. Ist eine Arsenverbindung zugegen, so scheidet sich Arsen als rotbrauner Niederschlag aus. Spuren von Arsen geben eine deutlich erkennbare Rotbraunfärbung.

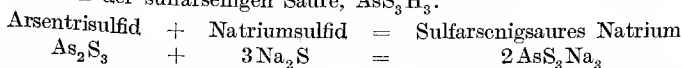
Nicht anwendbar ist das Verfahren bei der Prüfung von Schwefel und Schwefelverbindungen (s. *Sulfur depuratum* und *praecipitatum* und *Stibium sulfuratum aurantiacum*).

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Ebenso wie sich das Arsen mit Sauerstoff vereinigt, so verbindet es sich auch mit Schwefel, und zwar sind drei Verbindungen des Arsens mit Schwefel bekannt: Arsendisulfid, As_2S_2 , Arsentrisulfid, As_2S_3 und Arsenpentasulfid, As_2S_5 . Diese Schwefelverbindungen sind in Säuren unlöslich, dagegen lösen sie sich auf in kohlen-sauren und in ätzenden Alkalien, sowie in Lösungen der Alkalisulfide. Mit diesen letzteren geben sie die Salze der Sulfoarsensäuren.

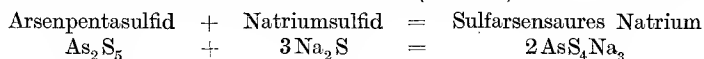
Arsendisulfid, As_2S_2 , zweifach-Schwefelarsen, kommt natürlich als Realgar, in Schlesien, Sachsen und an anderen Orten vor und ist unter den Namen Sandarach, Rauschrot und rotes Arsenikglas bekannt. Künstlich wird es erhalten durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel. Es bildet schön rubinrote Massen mit muscheligem Bruche. — Das künstlich dargestellte Produkt ist wegen seines Gehaltes an löslichen Arsenverbindungen stark giftig. — Das Realgar wird noch gegenwärtig bisweilen als Malerfarbe benützt, ferner findet es Anwendung zu Weißfeuer bei optischen Signalen (24 T. Salpeter, 7 T. Schwefel, 2 T. Realgar). Die Hauptverwendung aber findet es in der Bleischrotfabrikation und, mit Atzkalk gemengt, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle. Auch wird es von den sogenannten Arsenikessern verzehrt.

Arsentrisulfid, As_2S_3 , dreifach-Schwefelarsen, wird aus freie Säure enthaltenden Lösungen der arsenigen Säure oder deren Salzen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als zitronengelbes Pulver erhalten. Auch durch Fällen von sauren Lösungen der Arsensäure oder deren Salzen durch Schwefelwasserstoff gewinnt man denselben Körper, aber mit Schwefel gemischt. Es wird nämlich in der Kälte die Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung erst zu arseniger Säure reduziert und diese dann als As_2S_3 gefällt. — In der Natur kommt das Arsentrisulfid als Auripigment vor; künstlich kann es erhalten werden durch Sublimation von Schwefel mit Arsentrioxyd (*Acidum arsenicosum*). Unter dem Namen Rauschgelb und Königsgelb wird es als Farbe in der Ölmalerei benützt, außerdem findet es mit Kalk gemengt Anwendung in der Weißgerberei zum Enthaaren der Felle. Das Enthaarungsmittel der Orientalen (*Rhusma Turcorum*) besteht aus einer Mischung von Auripigment und gelöschtem Kalk. — Das Arsentrisulfid ist in Säuren unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak, Ammoniumkarbonat und Alkalisulfiden. Letztere lösen es zu Salzen der sulfarsenigen Säure, AsS_3H_3 .



Die technischen Auripigmentsorten enthalten stets arsenige Säure und sind deshalb stark giftig.

Arsenpentasulfid, As_2S_5 , wird durch Ansäuern von Lösungen von sulfarsensauren Salzen als gelbes Pulver erhalten und gleicht in seinen Eigenschaften dem Arsentrisulfid. Alkalisulfide lösen es zu Salzen der Sulfarsensäure (s. unten).



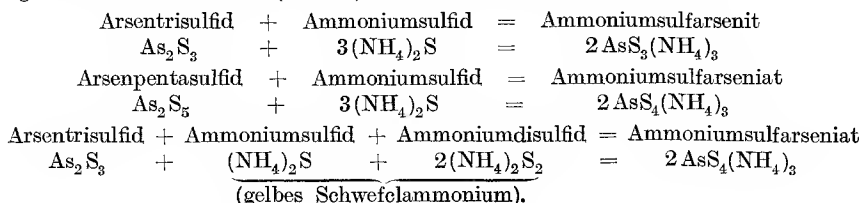
Die Sulfosäuren des Arsens.

Unter anorganischen Sulfosäuren versteht man schwefelhaltige Verbindungen mit dem Charakter der Säuren, welche sich von den Sauerstoffsäuren in der Weise ableiten lassen, daß man den Sauerstoff derselben durch Schwefel ersetzt. Nicht alle Elemente jedoch, welche Sauerstoffsäuren zu bilden vermögen, geben auch analoge Sulfosäuren, vielmehr ist die Zahl derselben eine beschränkte. Wir werden diese Eigenschaft neben dem Arsen noch bei dem Antimon, Zinn und beim Kohlenstoff kennen lernen.

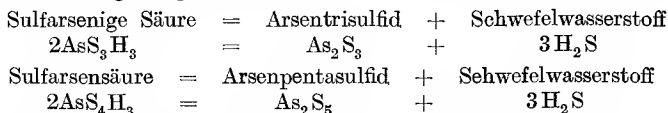
Beim Arsen kennen wir analog den beiden Sauerstoffsäuren: Arsenige Säure und Arsensäure, auch zwei Sulfosäuren: die sulfarsenige Säure, AsS_3H_3 , und die Sulfarsensäure, AsS_4H_3 .



Die Sulfosäuren sind im freien Zustande nicht bekannt, dagegen kennt man wohlcharakterisierte Salze, welche sich von ihnen ableiten lassen. Diejenigen der sulfarsenigen Säure heißen Sulfarsenite, die der Sulfarsensäure Sulfarseniate. Man erhält sie durch Auflösen der betreffenden Schwefelverbindungen in wäßrigen Lösungen der Schwefelalkalien (s. oben) und in Schwefelammonium:



Versucht man, aus den sulfosauren Salzen die freien Säuren durch Zusatz einer stärkeren Säure abzuscheiden, so zerfallen sie im Momente des Entstehens in Schwefelwasserstoff und das zugehörige Sulfid.



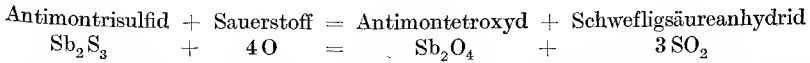
Die Löslichkeit der Arsensulfide in Schwefelammoniumlösung ist sehr wichtig für die qualitative Analyse (s. diese).

Antimon.

Stibium. Sb = 120,2.

Der metallische Charakter, den wir schon beim Arsen beobachteten, tritt bei diesem Elemente noch mehr hervor. Das Antimon selbst ist allen seinen physikalischen Eigenschaften nach ein wahres Metall, und seine Sauerstoffverbindungen haben einen schwankenden, teils basischen, teils sauren Charakter.

Das Antimon kommt in der Natur hauptsächlich als Grauspießglanzerz, Sb_2S_3 , oder als Weißspießglanzerz, Sb_2O_3 , vor. Auch in manchen Fahlerzen ist es enthalten. Zur Gewinnung des Antimons wird das Grauspießglanzerz zunächst durch Rösten an der Luft in Antimontetroxyd, Sb_2O_4 , verwandelt, wobei der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt.



Das erhaltene Antimontetroxyd wird dann durch Erhitzen mit Kohle zu metallischem Antimon reduziert. Aus dem Weißspießglanzerz, welches natürlich vorkommendes Antimontrioxyd Sb_2O_3 ist, kann das Metall durch direkte Reduktion mit Kohle gewonnen werden.

Das hüttenmännisch dargestellte Antimon ist nicht ganz rein, sondern in der Regel durch Arsen, Schwefel, Kupfer und Blei verunreinigt. Durch Schmelzen mit etwas Soda und Salpeter werden diese Verunreinigungen entfernt, indem sie sich zum Teil verflüchtigen, zum Teil in die Schlacke übergehen. Am Boden des Tiegels findet sich nach dem Erkalten das reine Antimon, der *Regulus Antimonii* der Alchimisten.

Das Antimon ist ein bläulich weißes, kristallinisches, schön glänzendes Metall. Sein spezifisches Gewicht ist = 6,7. Namentlich in der Kälte ist es spröde und läßt sich dann leicht pulvern. Es schmilzt gegen 430° und destilliert in der Weißglühhitze. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd, Sb_2O_3 . Es ist in Salzsäure unlöslich, dagegen wirken Chlor und Salpetersäure auf dasselbe ein. In seinen Verbindungen tritt das Antimon wie die übrigen Elemente der Stickstoffgruppe drei- und fünfwertig auf. Die Verbindungen sind entweder nach der allgemeinen Formel SbX_3 oder SbX_5 zusammengesetzt (X = einwertiges Element). Die ersteren, zu denen das Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , gehört, zeigen in ihrem chemischen Verhalten mehr basischen Charakter, die letzteren, zu denen das Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 , gehört, besitzen mehr säureartige Eigenschaften.

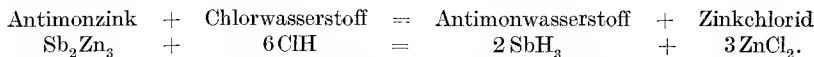
Reaktionen. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen rotes Schwefelantimon, das in konzentrierter Salzsäure und ebenso in Schwefelalkalien löslich ist. — Die löslichen Antimonsalze geben auf Zusatz von viel Wasser meist weiße Niederschläge, die in Weinsäure löslich sind. Über den Nachweis im *Marshschen* Apparat vgl. Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff.

Anwendung. Wegen seiner großen Härte und leichten Schmelzbarkeit ist es ein Bestandteil wichtiger Legierungen. z. B. des Letternmetalles und des Britanniametalles. (Die Härte des Bleies kann durch Zusatz von Antimon auf das Zwölfwache gesteigert werden.) — Die *Pilulae aeternae* des Mittelalters waren aus metallischem Antimon gedrechselt und wurden als Abführmittel gereicht. Hatten sie den Körper passiert, so wurden sie wieder gesammelt und nach dem Reinigen immer wieder von neuem benützt.

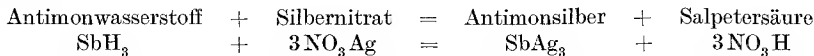
Antimon und Wasserstoff.

Es ist nur eine Wasserstoffverbindung des Antimons, SbH_3 , bekannt.

Antimonwasserstoff, SbH_3 , entsteht unter analogen Bedingungen wie der Arsenwasserstoff, z. B. durch Zersetzen einer Legierung von Antimon und Zink mittels Säuren.



Er ist ein farbloses, eigentümlich dumpfig riechendes Gas, welches dem Arsenwasserstoff sehr ähnlich ist. Durch starke Abkühlung wird er zuerst flüssig und dann kristallinisch fest. Entzündet, verbrennt er mit weißer Flamme unter Bildung weißer Nebel von Antimontrioxyd, Sb_2O_3 . Hält man in eine solche Flamme einen kalten Porzellangegenstand, so bildet sich auf diesem ein schwarzer Fleck von metallischem Antimon, der den Arsenflecken sehr ähnlich ist. In ähnlicher Weise wie der Arsenwasserstoff zerfällt ferner auch der Antimonwasserstoff beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre in freien Wasserstoff und in metallisches Antimon, welches sich an den kälteren Stellen der Glasröhre als dunkler Beschlag (Spiegel) absetzt. — Beim Einleiten von Antimonwasserstoff in verdünnte Silbernitratlösung bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher aus Antimonsilber, SbAg_3 , besteht. In der von diesem Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit ist kein Antimon enthalten (Unterschied von Arsen, vgl. S. 109).



Gemenge von freiem Wasserstoff mit Antimonwasserstoff werden erhalten durch Reduktion aller Antimonverbindungen durch naszierenden Wasserstoff, und zwar verhalten sich bei diesem Element die Schwefelverbindungen, weil sie in konzentrierten Säuren ziemlich leicht löslich sind, ebenso wie die Sauerstoffverbindungen, können also gleichfalls durch Wasserstoff aus saurer Quelle in Antimonwasserstoff übergeführt werden.

Bei dem so sehr ähnlichen Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs ist es natürlich von besonderer Wichtigkeit, charakteristische Unterscheidungen zu kennen, auf Grund deren man Arsen und Antimon so sicher wie möglich auffinden, bzw. identifizieren kann.

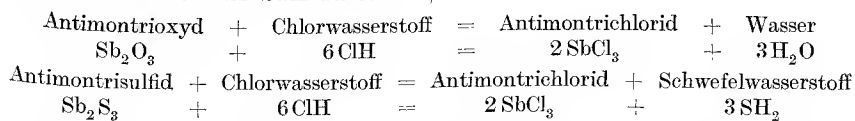
Beide liefern, im *Marshschen* Apparate behandelt, einander sehr ähnliche Flecke oder Spiegel: diese unterscheiden sich aber dadurch, daß die Arsenflecke und -spiegel in einer Lösung von Natriumhypochlorit löslich, die Antimonflecke und -spiegel darin unlöslich sind. Außerdem sind die Arsenflecke braun und glänzend, die Antimonflecke schwarz und matt (samartig).

Sollen Arsen- und Antimonverbindungen nebenein-

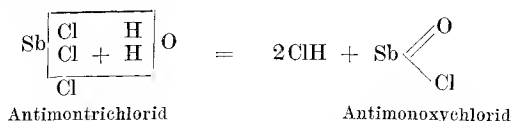
ander nachgewiesen werden, so ist eine vorherige Trennung der beiden nach den Regeln der qualitativen Analyse erforderlich.

Antimon und die Halogene.

Antimontrichlorid, SbCl_3 , **Antimonchlorür**, *Butyrum Antimonii*, wird dargestellt durch Auflösen von Antimontrioxyd oder Antimontrisulfid in starker Salzsäure.



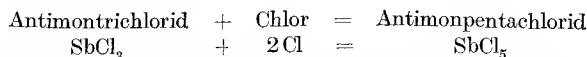
Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand dann destilliert. Es bildet eine weiche, weiße, kristallinische Masse von stark ätzenden Eigenschaften. — In Salzsäure löst es sich unverändert auf. Durch Zusatz von viel Wasser jedoch fällt ein weißes Pulver, das *Algarothpulver*, aus, welches wesentlich aus Antimonoxychlorid, SbOCl , besteht. Seine Entstehung erläutert nachstehende Gleichung:



Die Zusammensetzung des Algarothpulvers schwankt indessen in der Praxis deswegen, weil immer wechselnde Mengen von Antimontrioxyd beigemengt sind. Es entspricht meistens der Formel $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{SbOCl}$.

Liquor Stibii chlorati ist eine etwa 33prozentige Auflösung von Antimontrichlorid in verdünnter Salzsäure. Man erhält sie, indem man das eben besprochene Antimonchlorid (die destillierte Antimonbutter) in 12,5prozentiger Salzsäure auflöst und mit der gleichen Säure bis zu dem spezifischen Gewichte 1,35 verdünnt.

Antimonpentachlorid, SbCl_5 , wird durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Antimontrichlorid erhalten:



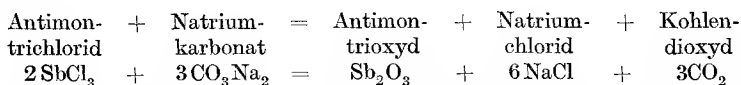
Es ist eine ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein weißes Pulver ab, welches aus **Antimonsäure**, SbO_4H_3 , besteht.

Die Brom- und Jodverbindungen des Antimons sind den Chlorverbindungen entsprechend zusammengesetzt und zeigen ähnliche Eigenschaften wie diese.

Antimon und Sauerstoff.

Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , wird durch Oxydation von metallischem Antimon mit verdünnter Salpetersäure oder durch Fällern von Antimontrichlorid

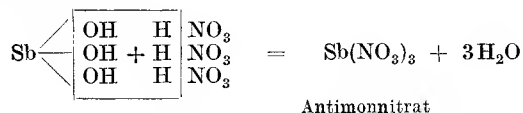
mit Natriumkarbonatlösung und Erhitzen des erhaltenen Niederschlags gewonnen.



Es ist ein weißes Pulver, welches vorzugsweise mit Säuren Salze bildet, also besonders basischen Charakter zeigt. Leicht löslich ist es in Weinsäure. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung zu metallischem Silber.

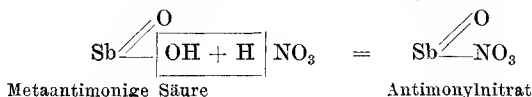
Die Salze leiten sich entweder von dem Orthohydrat, SbO_3H_3 (ortho-antimonige Säure) oder dem Metahydrat, SbO_2H (meta-antimonige Säure) ab.

Vom Orthohydrat z. B.:

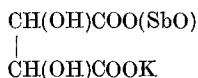


Diese Salze, in welchen das dreiwertige Antimonatom 3 Wasserstoffatome der Säure ersetzt hat, werden Antimonsalze genannt.

In den sich vom Metahydrat $\text{SbO} \cdot \text{OH}$ ableitenden Verbindungen



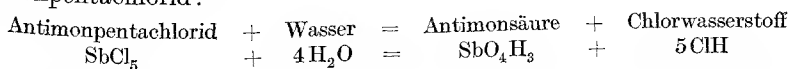
vertritt der einwertige Rest —Sb=O (das Radikal Antimonyl) nur 1 Wasserstoffatom der Säure. Diese Salze, welche den einwertigen Rest —Sb=O enthalten, werden Antimonylsalze genannt; der Brechweinstein z. B. ist weinsaures Antimonylkalium von der Formel



Das Orthohydrat, SbO_3H_3 , die ortho-antimonige Säure, existiert nicht im freien Zustande. Das Metahydrat, SbO_2H , die (meta-) antimonige Säure, entsteht beim Füllen von Antimontrichlorid mit Natriumkarbonat in der Kälte, geht aber schon beim Kochen unter Wasserabspaltung in Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , über. Die sauren Eigenschaften dieses Körpers sind nur sehr schwacher Natur.

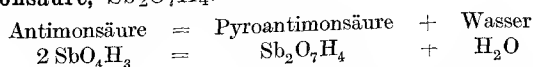
Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 , oder Antimonsäureanhydrid entsteht durch Oxydation von Antimon oder Antimontrioxyd beim Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes auf etwa 250—300°. Es bildet ein gelblichweißes Pulver. Bei stärkerem Erhitzen gibt es Sauerstoff ab und hinterläßt Antimontetroxyd oder antimonsaures Antimonoxyd, Sb_2O_4 . Letzteres bildet ein weißes Pulver. Es ist für die quantitative Bestimmung von Antimon von Wichtigkeit, weil man das letztere meistens als Antimontetroxyd zur Wägung bringt.

Antimonsäure, SbO_4H_3 , entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Antimonpentachlorid:



Sie bildet ein weißes Pulver, welches beim Trocknen (100°) Wasser abspaltet und übergeht in

Pyroantimonsäure, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$.



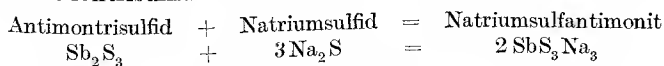
Das saure Kaliumsalz der Pyroantimonsäure, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{K}_2$, entsteht durch Schmelzen des Antimons oder aller Antimonverbindungen mit Salpeter und Behandeln der Schmelze mit Wasser. Es ist ein wichtiges Reagens auf Natriumverbindungen, da es sich nämlich mit diesen zu unlöslichem saurem pyroantimonsaurem Natrium, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Na}_2$, umsetzt. Das Kaliumsalz war früher unter dem Namen *Kali stibicum* officinell.

Die der Metaphosphorsäure analog konstituierte **Metaantimonsäure**, SbO_3H , ist auch bekannt; sie entsteht durch Erhitzen der Antimonsäure oder Pyroantimonsäure auf 200° .

Antimon und Schwefel.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , Dreifach-Schwefelantimon, ist in zwei Modifikationen, als kristallisiertes und amorphes, bekannt.

Die kristallisierte Modifikation kommt unter dem Namen Grauspießglanzerz in der Natur vor und ist als *Stibium sulfuratum nigrum* officinell. Die amorphe Modifikation ist ein rotes Pulver, welches durch Fällung aller nach dem Typus SbX_3 zusammengesetzten Antimonverbindungen aus schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, in konzentrierten dagegen, z. B. in konzentrierter Salzsäure, löslich. In einfachen Schwefelalkalien löst sich das Antimontrisulfid zu Salzen der sulfantimonigen Säure, SbS_3H_3 .



Beim Erhitzen schmilzt die rote Modifikation und geht in die schwarze, kristallisierte über.

Stibium sulfuratum nigrum wird aus dem natürlich vorkommenden Grauspießglanzerz durch Saigerung gewonnen. Dieser Prozeß beruht auf der leichten Schmelzbarkeit des Schwefelantimons und wird in der Weise ausgeführt, daß man in geeigneten Öfen die Erze erhitzt. Das Schwefelantimon schmilzt, fließt ab und wird gesammelt, während die erdigen Bestandteile der Erze zurückbleiben. In den Handel gelangt das Schwefelantimon in bläulich schwarzen, stark glänzenden, strahlig kristallinischen Massen, welche beim Anstrich bläulichschwarz abfärben, oder als bläulich-

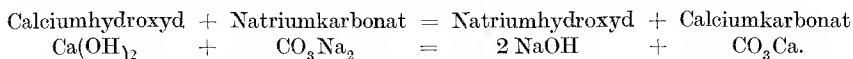
schwarzes, kristallinisches Pulver. Die gepulverten Präparate werden durch Mahlen und Schlämmen des ausgesaigerten Schwefelantimons erhalten. Sämtliche im Handel vorkommenden Sorten sind durch *Schwefelarsen* mehr oder weniger verunreinigt; aus diesem Grunde dürfen dieselben zum innerlichen Gebrauch für Menschen nicht verwendet werden. Dagegen ist ihre Benützung für die Veterinärpraxis zulässig. Zur Beseitigung des Arsensulfids wird das gepulverte und geschlämmte Antimonsulfid längere Zeit mit stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit digeriert. In der Technik wird das Schwefelantimon zur Herstellung von Reibflächen für schwedische Zündhölzer und zu pyrotechnischen Zwecken angewendet. Beim Mischen mit Kaliumchlorat (chlorsaurem Kalium) zu letzteren Zwecken ist die größte Vorsicht zu beobachten und Druck und Reibung sind sorgfältig zu vermeiden.

Prüfung. 2 g gepulvertes Schwefelantimon sollen sich beim Kochen mit 20 ccm Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Hinterlassung eines höchstens 0,02 g (= 1,0 Proz.) betragenden Rückstandes auflösen. (*Schwefelarsen*, welches in Salzsäure nahezu unlöslich ist, aber auch *Sand*.)

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , *Stibium sulfuratum aurantiacum*, *Goldschwefel*.

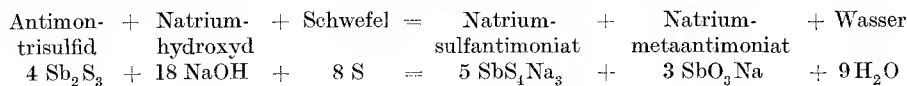
Zur **Darstellung** werden 70 T. kristallisierte Soda mit 250 T. heißem Wasser in einem eisernen Kessel gelöst und der kochenden Lösung unter Umrühren 26 T. frisch gebrannter, mit 80 T. Wasser gelöschter Kalk, ferner 36 T. fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon und 7 T. Schwefelblumen zugesetzt. Man kocht das Gemisch unter beständigem Umrühren und unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers so lange, bis das Schwefelantimon gelöst ist, was man an dem Verschwinden der grauen Färbung erkennt. Sobald dies der Fall ist, läßt man erkalten, filtriert die Flüssigkeit ab, kocht den Rückstand nochmals mit 150 T. Wasser aus und konzentriert die vereinigten Filtrate durch Eindampfen bis zum Salzhäutchen. Die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle (des sogenannten *Schlipfischen Salzes*) werden auf einem Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen mit einer stark verdünnten Natronlauge gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. — 24 T. dieser Kristalle werden alsdann in 100 T. destilliertem Wasser gelöst, die filtrierte Lösung wird mit 600 T. destilliertem Wasser verdünnt und unter Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 T. Schwefelsäure und 200 T. destilliertem Wasser eingegossen. Den entstandenen Niederschlag wäscht man erst durch Dekantieren und hierauf auf einem Filter oder Tucho so lange mit destilliertem Wasser, bis die abtropfende Flüssigkeit Schwefelsäure nicht mehr enthält, preßt ihn dann zwischen Filtrierpapier ab und trocknet ihn an einem dunklen Ort bei etwa 25° möglichst schnell und vollkommen, am besten auf porösen Tellern.

Beim Kochen von Ätzkalk (Calciumhydroxyd) und Natriumkarbonat (Soda) entstehen unlösliches Calciumkarbonat und Natriumhydroxyd.

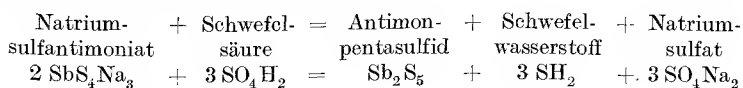


Man könnte daher ebensogut direkt Natronlauge anwenden, der Billigkeit wegen aber wird ein Gemenge von Soda und Ätzkalk vorgezogen.

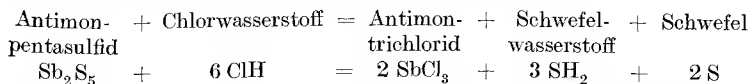
Aus Natriumhydroxyd, Antimontrisulfid und Schwefel bildet sich dann *Sulfantimon-saures Natrium*, SbS_4Na_3 , neben unlöslichem *metaantimon-sauren Natrium*.



Das sulfantimonsaure Natrium, welches nach seinem Entdecker *Schlippe* den Namen *Schlippesches Salz* erhalten hat und in großen gelblichen Tetraedern von der Zusammensetzung $\text{SbS}_4\text{Na}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert, wird, um es von anhaftender Mutterlauge zu befreien, mit sehr verdünnter Natronlauge gewaschen. — Die im Schwefelantimon fast nie fehlenden Schwefelverbindungen des Arsens werden bei der Darstellung in gleichfalls lösliches sulfarsensaures Natrium, AsS_4Na_3 , umgewandelt, welches seiner leichten Löslichkeit wegen in den Mutterlaugen bleibt. — Hierauf wird das *Schlippesche Salz*, da es schon durch die Kohlensäure der Luft sich zersetzt, ohne Verzug in Wasser gelöst und in die, wie angegeben, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man könnte erwarten, daß bei Einwirkung einer Säure auf das sulfantimonsaure Natrium die freie Sulfantimonsäure, SbS_4H_3 , entstehen würde; dieselbe aber ist in freiem Zustande nicht beständig, zerfällt vielmehr im Augenblicke des Entstehens in Antimonpentasulfid (Goldschwefel) und Schwefelwasserstoff.



Der Goldschwefel ist ein lebhaft rotes, stark abfärbendes, in reinem Zustande geruchloses Pulver, welches in Wasser und stark verdünnten, kalten Säuren unlöslich ist. In konzentrierten Säuren, z. B. in Salzsäure, löst er sich, namentlich beim Erwärmen, leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.



Er löst sich ferner in ätzenden Alkalien und in Schwefelalkalien, auch Schwefelammonium (vgl. Arsensulfide S. 116), sowie in viel Ammoniakflüssigkeit auf. Von Ammoniumkarbonat wird er nicht gelöst. (Unterschied von den Arsensulfiden.) Unter dem Einfluß von Luft und Licht wird er unter Bildung von Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , und Schwefelsäure allmählich oxydiert und reagiert dann stark sauer. Er ist deshalb möglichst gut ausgetrocknet in gut schließenden Gefäßen, vor Licht geschützt, aufzubewahren. Beim Erhitzen (im Reagenzrohr) spaltet er sich in Schwefel, welcher sich an den kälteren Teilen des Glases als gelbes Sublimat absetzt, und in leicht schmelzendes schwarzes Schwefelantimon, Sb_2S_3 , welches nach dem Erkalten zu einer schwarzen, strahlig kristallinischen Masse erstarrt.

Prüfung. Wird 1 g Goldschwefel mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so soll das Filtrat davon durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt, aber nicht gebräunt werden. (Salzsäure = weiße Trübung, Schwefelalkalien = braune Färbung.) — Baryumnitratlösung darf das Filtrat nicht sofort trüben (weiße Trübung von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an.) — Man erwärmt 0,5 g Goldschwefel mit 5 ccm einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von Ammoniumkarbonat unter wiederholtem Umschütteln zwei Minuten lang auf 50–60° und filtriert alsdann ab. In dem Filtrat soll nach dem Übersättigen mit Salzsäure innerhalb 6 Stunden eine gelbe, flockige Ausscheidung nicht entstehen. Die gelbe Ausscheidung würde aus Arsentrisulfid bestehen. Das Arsen ist im Goldschwefel, wenn es vorhanden ist, als Arsensulfid zugegen. Dieses wird von Ammoniumkarbonat gelöst und durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt.

Bor.*Boron.* B = 11.

Das **Bor** kommt in der Natur entweder als freie Borsäure, B(OH)_3 , (**Sassolin**), oder in Form von **Boraten**, d. h. borsauen Salzen vor. Solche natürlich vorkommende Salze sind z. B. **Tinkal** oder **Borax**, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, **Borocalcit**, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$ und **Boracit**, $2 \text{B}_3\text{O}_{15}\text{Mg}_3 + \text{MgCl}_2$. Die wichtigsten Fundstätten der Borverbindungen sind: Toskana, die Liparischen Inseln, die asiatische Küste am Marmarameer, Böhmen und die Kalisalzlager Mitteldeutschlands. Kleine Mengen von Borverbindungen kommen auch im Pflanzenreiche vor, z. B. im Hopfen und in der Weinrebe. Das **Bor** ist in zwei allotropen Modifikationen, nämlich im amorphen und im kristallisierten Zustande bekannt.

Das **amorphe Bor** wird durch Reduktion von Bortrioxyd, B_2O_3 , mit metallischem Magnesium erhalten: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{Mg} = 3 \text{MgO} + 2 \text{B}$; es ist ein grünlich braunes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, wieder zu Bortrioxyd, B_2O_3 , verbrennt. — Das **kristallisierte Bor** wird durch Schmelzen von Bortrioxyd mit metallischem Aluminium gewonnen. In reinem Zustande bildet es farblose, durchsichtige, quadratische Kristalle von großer Härte und starker Lichtbrechung, die man als **Bordiamanten** bezeichnet. Beim Erhitzen an der Luft ist diese Modifikation im Gegensatze zu der amorphen beständig.

Seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nach ist das **Bor** unzweifelhaft ein Nichtmetall; nach dem periodischen System der Elemente steht es aber auch in Beziehung zum Aluminium. Die Dreiwertigkeit hat es auch mit den Elementen der Stickstoffgruppe gemeinsam, zeigt aber mit den Gliedern dieser Gruppe nur wenig Ähnlichkeit.

Verbindungen des Bors.

Borwasserstoff, BH_3 , ist bisher nur mit freiem Wasserstoff gemengt erhalten worden.

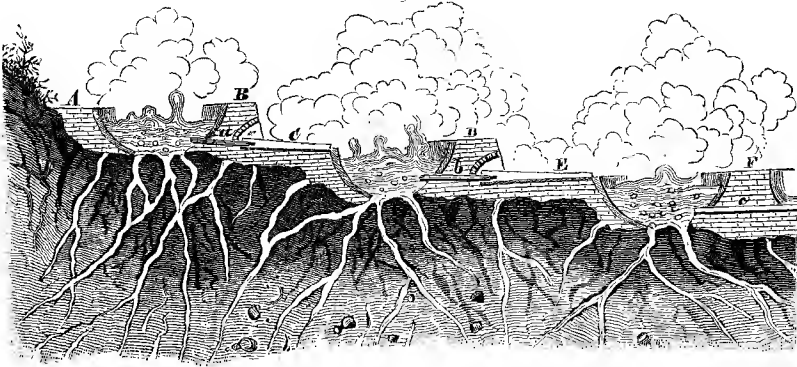
Die **Halogen derivative** des Bors, BCl_3 , BBr_3 , BI_3 , entstehen durch direkte Vereinigung von Bor mit den Halogenen; sie entbehren für uns der Wichtigkeit.

Borsäure, B(OH)_3 , **Orthoborsäure**, ***Acidum boricum***. In einigen vulkanischen Gegenden, namentlich in den Marschen (Maremmen) Toskanas, entströmen dem Erdboden siedend heiße Wasserdämpfe, welche Borsäure mit sich führen. Die austretenden Dampfströme (**Soffioni**, **Fumacchien**, **Fumarolen** genannt) kondensieren sich und bilden kleine teichartige Wasseransammlungen, welche **Lagoni** heißen. Das etwa 2 Proz. Borsäure enthaltende Wasser derselben wird in sehr langen, flachen Bleipfannen mit Hilfe der den Soffioni entströmenden Wärme konzentriert, bis Borsäure auszukristallisieren beginnt (Fig. 24). Dieselbe wird gesammelt und durch Umkristallisieren gereinigt. Die so gewonnene Borsäure dient meist zur Herstellung von Borax; die für den pharmazeutischen

Gebrauch bestimmte wird erst aus diesem Salz gewonnen. Zu diesem Zwecke löst man 10 T. Borax in 30 T. kochendem Wasser und setzt 11 T. reiner offizineller Salpetersäure hinzu. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle werden abgepreßt und durch nochmaliges Umkristallisieren gereinigt.

Die Borsäure bildet große, farblose, glänzende Schuppen, die beim Zerreiben zwischen den Fingern fettartig anzufühlen sind. 1 T. ist in etwa

Fig. 24.



25 T. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 3 T. siedenden Wassers löslich, ferner löst sie sich in 15 T. Alkohol; auch in Glycerin ist sie nicht unbeträchtlich löslich.

Beim Erhitzen schmilzt die Borsäure unter Wasserabgabe und erstarrt dann beim Erkalten zu einem farblosen Glasflusse = Bortrioxyd, B_2O_3 . Mit Wasserdämpfen, sowie auch mit Alkoholdämpfen ist sie flüchtig, am leichtesten flüchtig aber mit den Dämpfen des Methylalkohols. Ersterer Umstand macht es erklärlich, warum die Soffioni Oberitaliens Borsäure mit sich führen.

Charakteristisch für die Borsäure ist der Umstand, daß sie in salzsaurer Lösung den gelben Kurkumafarbstoff in Rot verwandelt. Versetzt man eine wäßrige Borsäurelösung mit etwas Salzsäure, befeuchtet mit dieser Mischung Kurkumapapier*) und läßt es trocknen, so färben sich die befeuchteten Stellen braunrot. Durch Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit geht das Braunrot in ein schmutziges Grünschwarz über. Ferner brennen sowohl die Lösung in Methylalkohol oder in Äthylalkohol wie diejenige in Glycerin beim Entzünden mit grünesäumter Flamme. Die letztere Lösung muß dabei durch Erhitzen auf ihre Entzündungstemperatur gebracht werden. Diese Erscheinungen sind dadurch zu erklären, daß sich flüchtige Ester der Borsäure bilden (Borsäure-Methylester, Borsäure-Äthylester, Borsäure-Glycerinester), welche mit grüner Flamme verbrennen. Die Borsäure ist eine verhältnis-

*) Besser ist mit einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von Kurkumin getränktes und wieder getrocknetes Filtrierpapier (Kurkuminpapier).

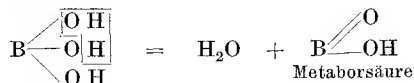
mäßig schwache Säure; sie rötet z. B. den Lackmusfarbstoff nur schwach. Bei Gegenwart von Glycerin tritt aber der saure Charakter der Borsäure so deutlich zu Tage, daß sie z. B. bei Gegenwart von hinreichenden Mengen Glycerin durch ätzende Alkalien (Phenolphthalein als Indikator) maßanalytisch bestimmt werden kann. Die Borsäure verhält sich alsdann wie eine einbasische Säure.

Prüfung. Die 2prozentige wäßrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie Blei, Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium), noch, nach dem Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit, durch Natriumphosphat (Magnesium) verändert werden; 50 ccm einer unter Zusatz von Salzsäure bereiteten wäßrigen Lösung (1 = 50) sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

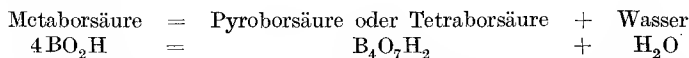
Die Borsäure und ihre Salze finden medizinische Anwendung ihrer konservierenden (fäulniswidrigen) Eigenschaften wegen. — In der Technik dient die Borsäure in der Glasfabrikation zur Herstellung von Straß (zu künstlichen Edelsteinen), zur Fabrikation von Emailen und Glasuren, als Flußmittel zur Gewinnung mancher Metalle. Borax wird von den Klempnern beim Löten als Flußmittel benützt, weil er, bei Rotglut geschmolzen, Metalloxyde auflöst.

Wohlcharakterisierte, von der normalen Borsäure, $B(OH)_3$, sich ableitende Salze sind so gut wie gar nicht (Magnesiumborat ausgenommen) bekannt.

Auf 100° erwärmt, geht die Borsäure unter Wasserabspaltung über in Metaborsäure, BO_2H .



Von dieser Säure leiten sich einige gut bekannte Salze, Metaborate, ab, welche jedoch für uns keine Wichtigkeit haben. — Wird die Metaborsäure auf 140° erhitzt, so lagern sich 4 Molekeln unter nochmaligem Wasseraustritt zusammen und man erhält die Pyroborsäure oder Tetraborsäure, $B_4O_7H_2$.



Von der Pyroborsäure leiten sich die bekannteren borsauen Salze ab, welche durch Neutralisieren der normalen Borsäure mit Basen erhalten werden, z. B. der Borax, $B_4O_7Na_2$.

Die Kohlenstoffgruppe.

Zu dieser Gruppe rechnet man den Kohlenstoff und das Silicium. Beide Elemente geben Sauerstoffverbindungen von entschieden saurem Charakter, z. B. CO_2 Kohlensäureanhydrid, SiO_2 Kiesel-

säureanhydrid. Die Hydrate derselben, die Kohlensäure und die Kieselsäure, sind wahre Säuren, denn ihr Wasserstoff ist leicht durch Metalle vertretbar.

Kohlenstoff.

Carboneum. C = 12.

Der Kohlenstoff ist ein sehr verbreitetes Element und kommt in der Natur in freiem Zustande rein als *Diamant* und *Graphit* vor. Ferner ist er ein wesentlicher Bestandteil aller dem Tier- und Pflanzenreich entstammenden, sogenannten organischen Substanzen und bildet den Hauptbestandteil der durch langsame Verwesung aus abgestorbenen Pflanzenresten entstandenen fossilen Kohlen: *Anthrazit*, *Steinkohle*, *Braunkohle*, *Torf*. In Verbindung mit Wasserstoff ist er in den mineralischen Ölen und Pecharten: *Petroleum*, *Ozokerit*, *Asphalt* enthalten. Er bildet ferner als Kohlensäureanhydrid einen zwar geringen, aber regelmäßigen Bestandteil der atmosphärischen Luft (s. S. 85), und kommt außerdem in der Erdrinde in Form von kohlensauen Salzen, z. B. als *Kreide*, *Marmor*, CO_3Ca , *Magnesit*, CO_3Mg , *Dolomit*, $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Mg}$, vor.

In freiem Zustande tritt der Kohlenstoff in verschiedenen Formen auf, welche sich auf folgende drei allotrope Modifikationen zurückführen lassen: *Diamant*, *Graphit*, *amorphe Kohle*. In allen drei Modifikationen ist er ein sehr beständiger Körper, der beispielsweise selbst bei den heute erreichbaren Hitzegraden von ca. 4000° (im elektrischen Flammenbogen) nur wenig verflüchtigt werden kann. Bei der Verbrennung geben alle drei Modifikationen als Endprodukt Kohlensäureanhydrid.

a) *Diamant* wird im Ural, in Ostindien, Australien, Südafrika und Brasilien gefunden. Er kristallisiert im regulären System in den Formen des Rhombendodekaeders und ist im reinen Zustande durchsichtig, wasserhell und farblos, doch gibt es auch gelbe, grüne, blaue, rote und schwarze Diamanten. Die gefärbten Exemplare enthalten wahrscheinlich geringe Mengen von Metalloxyden gelöst. Sein spezifisches Gewicht ist = 3,5. Die Elektrizität leitet er nicht. Er ist der härteste unter den bekannten Körpern und unschmelzbar. Im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt er, aber schwierig, zu Kohlensäureanhydrid CO_2 . Der Diamant zeichnet sich durch ein großes Lichtbrechungsvermögen aus.

Der Diamant ist seiner Härte und seines Lichtbrechungsvermögens wegen sehr geschätzt. Seinen höchsten Glanz erhält er aber erst durch Schleifen mit Diamantpulver oder „*Demantbord*“. (Bedeutendste Schleifereien in Amsterdam.) Seine Klarheit und Farblosigkeit heißen sein „*Wasser*“, sein Farbenspiel sein „*Feuer*“. Die besten Exemplare werden zu Schmucksachen verarbeitet, die minderwertigen und der Abfall zu Glaserdiamanten und zu *Demantbord*, die schwarzen auch vielfach zum Durchbohren von Felsen in eigens konstruierten Bohrern angewendet.

Die Versuche, den Diamant künstlich herzustellen, haben bisher zu befriedigenden Ergebnissen nicht geführt. Durch Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen und Erstarrenlassen unter Druck hat *Moissan* zwar Kristallflittern von den physikalischen Eigenschaften des Diamants erhalten, doch waren diese sehr winzig, schwarz und außerdem enthielten sie noch erhebliche Mengen von Silicium.

b) *Graphit*, *Reißblei*, *Plumbago*, bildet weiche, grauschwarze, kristallinische Massen, welche stark abfärben. Er kommt besonders auf Ceylon, in Böhmen, Bayern,

Spanien, Sibirien und Cumberland vor. Sein spezifisches Gewicht ist = 2,4. Er leitet die Elektrizität sehr gut und wird deshalb in der Galvanoplastik angewendet, um Matrizen leitend zu machen. Er ist noch feuerbeständiger als der Diamant, verbrennt selbst in reinem Sauerstoff schwierig und ist selbst bei Temperaturen von ungefähr 2000° unschmelzbar. Aus diesen Gründen verwendet man ihn zur Darstellung von Tiegeln, welche hohe Temperaturen auszuhalten haben (Graphittiegel, Passauer Tiegel); mit Ton gemischt dient er zur Fabrikation von Bleistiften. Erwähnt sei noch seine Anwendung als Ofenschwärze und zum Überziehen von gewissen (Blancards Eisen-) Pillen. Künstlich entsteht er beim Schmelzen von Gußeisen mit Kohle und erteilt ersterem das bekannte graue glänzende Aussehen. Durch ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure wird Graphit leicht zu Kohlensäure verbrannt.

c) **Amorpher Kohlenstoff** hinterbleibt in mehr oder weniger reinem Zustande (als „Kohle“) bei der Erhitzung vieler organischen Substanzen (Holz, Zucker, Stärke u. a.) bei Luftabschluß. Die Kohle enthält in der Regel noch Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff und außer diesen mineralische Substanzen. Die letzteren bleiben beim Verbrennen der Kohle als Asche zurück. Das spezifische Gewicht ist im Durchschnitt = 1,6. Im allgemeinen ist der amorphe Kohlenstoff, namentlich in porösem Zustande, ein schlechter Leiter der Elektrizität; dichte kompakte Kohlsorten, z. B. die sogenannte Retortenkohle, leiten die Elektrizität dagegen vorzüglich und finden daher Anwendung im Bunsenschen Element und bei Erzeugung des elektrischen Bogenlichtes. Je nach der Darstellungsmethode und der Art des gewählten Ausgangsmaterials unterscheidet man verschiedene Arten von amorpher Kohle, von denen als für uns wichtig Ruß, Koks, Holzkohle und Tierkohle besprochen werden sollen.

Ruß, Fuligo. Er bildet ein zartes schwarzes Pulver, welches weitverbreitete Anwendung findet. Die feinsten Sorten werden durch Verbrennen von Kampher oder Sesamöl gewonnen und dienen namentlich zur Darstellung von (chinesischer) Tusche. — Die geringeren erhält man durch Verbrennen billigerer kohlenstoffhaltiger Materialien, z. B. den gemeinen Kienruß durch Verbrennen von Kienholz oder von Terpentin oder Fichtenharz. Große Mengen werden auch durch Brennen von Naphthalin und Teer in den Rußbrennereien fabriziert. Die rohen Sorten werden durch nochmaliges Brennen (Feinbrennen) von anhaftenden Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffen) befreit und dadurch verbessert. Der Ruß findet in bedeutenden Mengen Anwendung zu Buchdruckschwärze, Lacken, Stiefelwische und als Anstrichfarbe.

Koks bildet kleinblasse, graue, metallglänzende Massen, welche durch Erhitzen von Steinkohlen bei Luftabschluß (in Retorten) erhalten werden. Er brennt schwieriger an wie Steinkohlen und erfordert zum Weiterbrennen auch größeren „Zug“ als diese. Dafür gibt er auch stärkere Hitze und verbrennt ohne Rauch. Eine bedeutende Rolle spielt der Koks beim Hüttenbetrieb, bei dem man ihn zum Reduzieren der Erze benützt. Er hat hier manche Vorzüge vor den Steinkohlen, z. B. enthält er nur Spuren von Schwefel, kann also auch die Kessel und Öfen nicht durch Bildung von Schwefelverbindungen schädigen. — Der bei der Leuchtgasfabrikation erhaltene Koks eignet sich nicht so gut zum Reduzieren der Erze, er wird als Brennmaterial verbraucht.

Als **Gaskohle** oder **Retortenkohle** bezeichnet man den in den Gasretorten sich ablagernden graphitartigen Belag.

Holzkohle wird durch Verkohlung von Hölzern jeder Art in Meilern oder Retorten dargestellt. Die in Meilern erhaltene ist die geschätztere, weil lockerere und porösere. Für die vorzüglichste gilt die Kohle des Lindenholzes, indessen liefern auch andere weiche Holzarten ebenso brauchbare Kohle. Holzkohle, welche für pharmazeutische Zwecke benützt wird, muß durch Auswaschen mit Salzsäure möglichst von Aschebestandteilen befreit und schließlich nochmals gut ausgeglüht werden. — Die Holzkohle hat die Eigenschaft, besonders wenn sie vorher frisch ausgeglüht wurde, Gase, sowie färbende, riechende und schmeckende Substanzen an ihrer Oberfläche zu verdichten. Sie wird daher vielfach zum Entfärben benützt. Die Hauptanwendung findet die Holzkohle zur Herstellung von schwarzem Schießpulver.

Tierkohle wird dargestellt durch Erhitzen von Blut oder von entfetteten Knochen bei Luftabschluß. Sie enthält fein verteilten Kohlenstoff und, wenn sie aus Knochen gewonnen wurde, außerdem noch große Mengen (bis 80 Prozent) Calcium-

phosphat, ferner Stickstoffverbindungen. Der zum pharmazeutischen Gebrauch bestimmten Tierkohle entzieht man das Calciumphosphat mit Salzsäure, wäscht sie sehr gut aus und glüht sie vor dem Gebrauche nochmals bei Luftabschluß. Die Tierkohle ist ganz besonders ausgezeichnet durch das Vermögen, färbende und riechende Substanzen aufzunehmen. Sie wird zur Entfärbung der Zuckersäfte bei der Fabrikation des Zuckers benutzt. Geringere Sorten werden als *Spodium nigrum*, *Ebur ustum* zur Bereitung der Schuhwische in großen Quantitäten verbraucht.

Fossile Kohlen. Im Anschluß an die eben erwähnten amorphen Kohlearten sollen hier noch Besprechung finden die sogenannten fossilen Kohlen, deren Haupt- und wichtigster Bestandteil gleichfalls amorpher Kohlenstoff ist. Ihrem Alter nach rangieren sie, mit dem jüngsten Gliede angefangen, in folgender Reihenfolge: **Tor f**, **Bra u n k o h l e**, **Ste i n k o h l e**, **A n t h r a z i t**.

Tor f ist das Produkt freiwilliger Zersetzung von Vegetabilien. Vorzugsweise sind es sumpfflebig Pflanzen, namentlich *Hypnum*- und *Sphagnum*-Arten, Torfmoos, welche die Torfbildung veranlassen. Der Torf gehört der gegenwärtigen Periode an, und noch heutzutage findet fortwährend unter günstigen Bedingungen Torfbildung statt.

Man benützt den Torf als Brennmaterial oder unterwirft ihn der Destillation zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, z. B. Paraffin.

Bra u n k o h l e n sind wie der Torf durch natürliche Veränderung von Vegetabilien (Holz) entstanden, gehören aber einer weit früheren Periode an als dieser. Sie werden in verschiedenem Zustande in Deutschland ziemlich verbreitet gefunden. Gewöhnlich ist die Struktur der Pflanzenfaser noch deutlich erkennbar, bisweilen aber ist eine solche Differenzierung nicht mehr nachzuweisen.

Die Braunkohlen sind ein geschätztes Brennmaterial (auch als Briketts). Große Mengen werden der trockenen Destillation unterworfen behufs Gewinnung von Paraffin, Solaröl, Photogen. Fein gepulverte Braunkohle wird als „Kasseler Braun“ oder „Umbra“ als Malerfarbe verwendet.

Ste i n k o h l e n gehören zu den wichtigsten Naturprodukten, die bisher in der Erde gefunden wurden. Sie sind die Reste einer längst vergangenen Vegetationsperiode und entstammen vorzugsweise Pflanzen aus der Klasse der Baumfarne, deren Stämme, in mächtigen Schichten übereinander gelagert, sich im Verlaufe der Zeit allmählich zu dem umgewandelt haben, was wir Steinkohle nennen. Die Steinkohlen sind älter als die Braunkohlen, daher in ihrer Zersetzung weiter vorgeschritten. Nur ausnahmsweise läßt sich bei ihnen eine gewisse Struktur nachweisen. Die bekanntesten und wichtigsten Lager in Deutschland sind diejenigen in Sachsen, Saarbrücken, Schlesien, Westfalen. England besitzt gleichfalls bedeutende Steinkohlenlager.

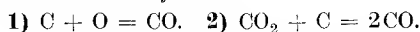
A n t h r a z i t ist die älteste fossile Kohlenart und beinahe reiner Kohlenstoff (bis zu 98 Proz.). Er bildet glänzende, schwarze Massen von glänzendem, muscheligem Bruche. In Deutschland wird er an einigen Stellen in Schlesien gefunden.

Nach dem bisher befolgten Gange dieses Buches sollten jetzt eigentlich die Verbindungen des Kohlenstoffs abgehandelt werden. Indessen ihre Anzahl ist eine außerordentlich große, und ihr Studium ein nach mancher Richtung hin schwierigeres als dasjenige der Verbindungen der anderen Elemente. — Es ist daher Brauch geworden, die Verbindungen des Kohlenstoffs erst n a c h dem Studium der übrigen Elemente als besonderes Kapitel unter dem Namen „organische Chemie“ zu besprechen. — Früher allerdings, als man überhaupt eine Scheidung der Chemie in anorganische und organische machen zu m ü s s e n glaubte, waren zu diesem Vorgehen andere Gründe maßgebend, welche in der Einleitung zu dem Kapitel der organischen Chemie Erwähnung finden sollen. Aber auch gegenwärtig noch wird diese Einteilung, obgleich theoretische Gründe dazu nicht mehr vorhanden sind, aus praktischen

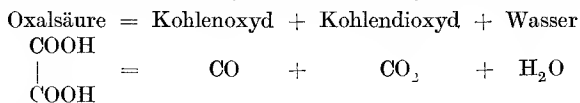
Gründen beibehalten, weil es sich erfahrungsgemäß empfiehlt, zuvor das relativ einfachere Studium der übrigen Elemente vorangehen zu lassen und erst dann, mit diesen Vorkenntnissen ausgerüstet, an dasjenige der immerhin etwas komplizierteren Kohlenstoffverbindungen heranzutreten.

Einige einfache Verbindungen des Kohlenstoffs müssen wir jedoch schon jetzt in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, weil ohne ihre Kenntnis das Verständnis mancher Verbindungen der im folgenden zu behandelnden Elemente ein mangelhaftes sein würde. Es sind dies namentlich: das Kohlenoxyd, CO , das Kohlendioxyd, CO_2 , die Kohlensäure, CO_3H_2 , und der Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

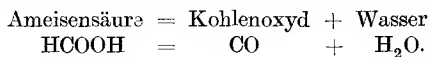
Kohlenoxyd, CO , entsteht durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt, ferner durch Einwirkung glühenden Kohlenstoffs auf Kohlensäureanhydrid.



Es entsteht daher immer in mit Steinkohlen geheizten Öfen, wenn bei dem Verbrennungsprozeß durch vorzeitiges Schließen der Ofenklappe der Luftzutritt gehemmt wird. In diesem Falle wird nämlich das als Verbrennungsprodukt auftretende Kohlendioxyd von den vorhandenen glühenden Kohlen nach Reaktion 2 zu Kohlenoxyd reduziert. Rein kann es erhalten werden durch Erhitzen von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser.



Zur Entfernung des Kohlendioxyds leitet man das Gasgemisch vor dem Auffangen durch Kalilauge oder Natronlauge. Erhitzt man an Stelle von Oxalsäure Ameisensäure (möglichst wasserfrei) mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man Kohlenoxyd ohne Beimengung von Kohlendioxyd.



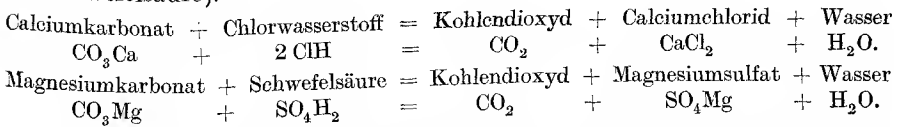
Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches, an der Luft entzündet, mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd, CO_2 , verbrennt. Das Kohlenoxyd ist ein Reduktionsmittel, indem es die Neigung hat, unter Aufnahme von Sauerstoff in CO_2 überzugehen. Eingeatmet wirkt es intensiv giftig, indem es den Sauerstoff des Blutes verdrängt und mit dem Hämoglobin eine Verbindung eingeht (Kohlenoxydhämoglobin). Gegenmittel: Einatmung frischer Luft.

Das Kohlenoxyd ist der andere jener beiden Körper (Stickoxyd hatten wir als ersten kennen gelernt), dessen chemische Zusammensetzung wir auf Grund der von uns angenommenen Wertigkeit der Elementaratome nicht erklären können. In der Verbindung $=\text{C}=\text{O}$ hat der Kohlenstoff zwei nicht gesättigte Affinitäten, wenn wir den Kohlenstoff als vierwertig annehmen.

Wir müssen deshalb entweder in diesem einzigen Ausnahmefalle den Kohlenstoff als zweiwertig ansehen oder annehmen, daß sich die beiden nicht durch die Bindung des Sauerstoffatoms in Anspruch genommenen Wertigkeiten gegenseitig ausgeglichen haben. Die dritte Möglichkeit wäre die, daß wir in diesem Falle den Sauerstoff als vierwertig annehmen.

Kohlendioxyd, CO_2 , **Kohlensäureanhydrid**, ist in der Luft zu durchschnittlich 0,04 Volumprozent enthalten. Ferner findet es sich in vielen Mineralquellen (Säuerlingen) und in geringeren Mengen in allen Quellwassern aufgelöst; an manchen Orten entströmt es direkt der Erde, z. B. am Rhein, in dem alten Vulkangebiet der Eifel und in der Hundsgrotte bei Neapel. Natürliche Ausströmungen des Kohlensäuregases heißen in Italien „*Mofetten*“. In Form von kohlensauren Salzen ist es in der Erdrinde weit verbreitet und bildet als Calciumkarbonat, CO_3Ca (Marmor, Kreide, Kalkstein), als Magnesiumkarbonat, CO_3Mg (Magnesit), und als Calciummagnesiumkarbonat, $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Mg}$ (Dolomit) ganze Gebirgszüge. Es entsteht bei jeder vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Verbindungen und ist ein Produkt des tierischen und pflanzlichen Stoffwechsels (wird ausgeatmet). S. S. 86.

In der Technik wird es meist dargestellt durch Verbrennen von Koks; auch das natürlich vorkommende Kohlendioxyd wird technisch in großem Maßstabe verwendet und besonders im Rheinlande gewonnen (Hönningen). Im Laboratorium erhält man es am bequemsten durch Zersetzen von kohlensauren Salzen mit Säuren (Marmor oder Kreide + Salzsäure, oder Magnesit + Schwefelsäure).



Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von säuerlichem Geruch und Geschmack; sein spezifisches Gewicht, auf Luft bezogen, ist = 1,529. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck = 1,9712 g, also rund 2 g. Durch starken Druck und Temperaturniedrigung wird das Gas verflüssigt zu „*flüssiger Kohlensäure*“. (Oberhalb + 31° findet aber eine Verflüssigung bei noch so großer Steigerung des Druckes nicht mehr statt.) Die flüssige Kohlensäure erzeugt beim Verdampfen so große Temperaturniedrigung, daß der unverdampft zurückbleibende Rest schließlich zu fester Kohlensäure, einer weißen, schneeartigen Masse erstarrt.

Auch durch Verdampfung des festen Kohlendioxyds wird eine bedeutende Temperaturniedrigung hervorgebracht. Durch Einwirkung fester Kohlensäure kann beispielsweise Quecksilber in festen, hämmerbaren Zustand übergeführt werden. — Die flüssige Kohlensäure wird ihrer hohen Dampfspannung (hohen Dampftension) wegen auch als motorische Kraftquelle benützt (z. B. in Torpedos).

In Wasser ist das Kohlendioxyd ziemlich löslich; es ist in allen Quellwassern in gelöster Form enthalten und erteilt diesen den erfrischenden und belebenden Geschmack. An Kohlensäure besonders reiche Quellen heißen *Säuerlinge*. — Durch Temperaturerniedrigung und unter Druck wird die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser gesteigert. Unter gewöhnlichem Drucke löst beispielsweise Wasser von 14° sein gleiches Volumen von Kohlendioxyd und bei 0° löst es 1,79 Volumen. — 1 Volumen Wasser von 14° löst bei 2 Atmosphären Druck 2 Volumen, bei 3 Atmosphären Druck 3 Volumen Kohlendioxyd u. s. w. — Bei Aufhebung oder Verminderung des Druckes entweicht der unter höherem Drucke absorbierte Anteil des Gases unter Aufbrausen, worauf das Schäumen unserer kohlen-säurehaltigen Getränke, des Champagners, des Bieres, der Limonaden und des Selters- und Sodawassers, zurückzuführen ist. Durch Erhitzen kann sämtliche in einer Flüssigkeit gelöste freie Kohlensäure ausgetrieben werden.

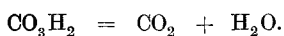
Das Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid wird sehr häufig als *Kohlensäure* bezeichnet. Tatsächlich ist diese Bezeichnung unrichtig. Es ist ein *Oxyd* des Kohlenstoffs und schon deswegen keine Säure, weil es überhaupt keinen Wasserstoff besitzt. In trockenem Zustande zeigt es auch weder saure noch basische Reaktion, wirkt z. B. auf Lackmus nicht ein. Erst von Kohlendioxyd in wäßriger Lösung wird blaues Lackmuspapier gerötet (beim Trocknen tritt wieder die blaue Färbung ein); dies Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die wäßrige Lösung das Hydrat CO_3H_2 , die eigentliche Kohlensäure, enthält.

Das Kohlendioxyd unterhält weder die Verbrennung noch die Atmung; ein entzündeter Körper verlöscht in dieser Gasart, Menschen und Tiere ersticken. Es hat dies seinen Grund nicht in spezifisch giftigen Eigenschaften des Kohlendioxyds selbst, sondern darin, daß der zum Verbrennen, zum Lebensprozeß notwendige Sauerstoff fehlt.

Reaktion. Das Kohlendioxyd wird daran erkannt, daß es, in klares Kalk- oder Barytwasser eingeleitet, einen weißen Niederschlag von Calciumkarbonat bzw. Baryumkarbonat erzeugt.

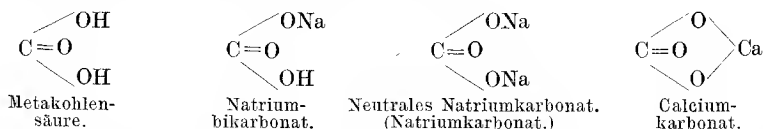
Kohlensäure. Von dem Anhydrid CO_2 können wir uns 2 eigentliche Säuren ableiten, $\text{C}(\text{OH})_4$ oder CO_4H_4 , $(\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ und CO_3H_2 $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$. Die erstere ist die hypothetische *Orthokohlensäure*. Diese Säure ist weder in freiem Zustande noch in Form von Salzen bekannt, wohl aber kennen wir einige organische Verbindungen, welche sich von dieser Säure ableiten.

Die zweite Säure ist die gewöhnliche Kohlensäure oder *Metakohlensäure*, von welcher sich alle kohlensauen Salze ableiten. In freiem Zustande ist auch die Metakohlensäure nicht beständig, da sie sofort in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt.



Die Kohlensäure bildet eine große Anzahl von Salzen, welche **Karbonate** genannt werden, und zwar ist sie eine **zweibasische Säure**; beide Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. — Wie alle mehrbasischen Säuren gibt sie durch teilweise Ersetzung des Wasserstoffs durch Metallsaure Salze. Dieselben heißen **saurer Kohlensäure** oder **doppeltkohlensäure** Salze, auch **Bikarbonate**.

Werden beide Wasserstoffatome durch Metall ersetzt, so entstehen die neutralen Salze oder einfachen Carbonate.



Kohlenstoffdisulfid, CS_2 , Schwefelkohlenstoff, *Carboneum sulfuratum*. Dieser Körper entsteht, analog dem Kohlendioxyd, CO_2 , durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel. Man gewinnt ihn, indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Der so erhaltene rohe Schwefelkohlenstoff enthält neben Schwefel noch Wasser, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe, und besitzt einen sehr widerlichen Geruch. Zur Entfernung der Verunreinigungen wird er über Kalk, Chlorkalk und Bleisalzen mittels Wasserdampf destilliert.

In reinem Zustande bildet er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Spezifisches Gewicht 1,272, Siedepunkt 46° . Entzündet verbrennt der Schwefelkohlenstoff mit blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid, $\text{CS}_2 + 6\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$. Schwefelkohlenstoffdämpfe sind sehr leicht entzündlich, und Gemische von Luft und Schwefelkohlenstoffdämpfen explodieren mit furchtbarer Gewalt. Aus diesem Grunde gehört der Schwefelkohlenstoff zu denjenigen Körpern, bei deren Handhabung die dringendste Vorsicht geboten ist.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, gelben Phosphor, Fette, Öle, Kautschuk, Harze und erfährt daher in der Technik eine weitverbreitete Anwendung, z. B. zur Extraktion von Fetten und Ölen aus Knochen und Samen. Eingeatmet wirkt er sehr schädlich; für kleinere Tiere ist er ein tödliches Gift und wird daher seit einigen Jahren anscheinend mit Erfolg zum Vertilgen der Reblaus (*Phylloxera vastatrix*) benützt, entweder in freiem Zustande oder in Form von xanthogensaurem Kalium (s. organische Chemie), welches im Erdboden allmählich Schwefelkohlenstoff entwickelt.

Kohlenoxysulfid, COS . Es bildet sich durch Einwirkung von Schwefel auf Kohlenoxyd in der Glühhitze. Man erhält es leicht durch Einwirkung von etwa 60prozentiger Schwefelsäure auf Rhodankalium. Es bildet ein farbloses, unangenehm riechendes Gas.

Karbide. Mit einigen Elementen (Metallen und Nichtmetallen) vereinigt sich der Kohlenstoff zu Verbindungen, welche **Karbide** genannt werden, z. B. Calciumkarbid, CaC_2 . Diese Karbide werden erhalten durch Zusammenschmelzen von Kohle und den betreffenden Elementen oder ihren

Oxyden bei hohen Temperaturen (im elektrischen Ofen erzeugt man Temperaturen von 3500—4000°). Einige dieser Karbide haben praktische Bedeutung. Sie werden bei den betreffenden anderen Elementen abgehandelt werden.

Silicium.

Silicium. Si = 28,4.

Das Silicium (der Kieselstoff) ist in der Natur außerordentlich weit verbreitet; zwar nicht in freiem Zustande, aber in Form von Kieselsäure oder kiesel-sauren Salzen ist es fast überall im Erdboden enthalten und bildet einen wesentlichen oder zufälligen Bestandteil fast aller Mineralien. Von den wichtigsten Verbindungen, in denen es vorkommt, seien folgende angeführt: Quarz, Bergkristall (Amethyst und Rauchtöpas sind gefärbte Bergkristalle), Feuerstein, Achat, sämtlich SiO_2 , ferner in Verbindung mit Tonerde im Ton, Lehm, in der Porzellanerde, im Feldspat, Granit und in vielen anderen Mineralien.

Das freie Silicium wird erhalten durch Erhitzen von Siliciumfluorid, SiF_4 , mit metallischem Natrium: $\text{SiF}_4 + 4\text{Na} = 4\text{NaF} + \text{Si}$. Es existiert in zwei allotropen Modifikationen, als amorphes und kristallisiertes Silicium. Die amorphe Modifikation verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Siliciumdioxyd, die kristallisierte wird bei der gleichen Operation nicht verändert. Von den Verbindungen des Siliciums sollen als für uns wichtig nur einige sauerstoffhaltige erwähnt werden:

Siliciumdioxyd, SiO_2 , **Kieselsäureanhydrid**. Es kommt in der Natur vor als Bergkristall, Quarz, Quarzsand, Kiesel, und kann künstlich durch Verbrennen von amorphem Silicium oder durch Glühen der Kieselsäuren erhalten werden.

Das künstlich dargestellte Siliciumdioxyd ist ein weißes Pulver, welches in Wasser und in Säuren unlöslich ist. Nur Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure, FH) löst es auf und bildet damit das gasförmige „Siliciumfluorid“, SiF_4 . (Hierauf beruht die Anwendung der Flußsäure zum Ätzen von Glas, vgl. auch S. 54.) Von ätzenden Alkalien wird es beim Kochen unter Bildung kiesel-saurer Salze gelöst; die kristallisierten Modifikationen der Kieselsäure werden jedoch bei der gleichen Behandlung nicht angegriffen. — Dagegen werden alle kieselartigen Verbindungen durch Schmelzen mit kohlensaurer oder ätzenden Alkalien in lösliche Salze der Kieselsäuren verwandelt („aufgeschlossen“). Aus Kieselsäureanhydrid, SiO_2 , besteht auch die sogenannte Infusorienerde (der Kieselgur), welche durch die Kieselpanzer abgestorbener Diatomeen gebildet wird.

Neuerdings ist es gelungen, Kieselsäure (Quarz) im Knallgasgebläse zu schmelzen und aus dem geschmolzenen Quarz die verschiedensten chemischen Geräte herzustellen, welche von hoher Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und gegen Temperatureinflüsse sind.

Diese Quarzgeräte sind entweder glasartig und vollkommen durchsichtig, oder, nach einem anderen Verfahren hergestellt, undurchsichtig. Die letzteren sind erheblich

billiger herzustellen als die ersteren. Auch gestattet das letztere Verfahren die Herstellung der Geräte in viel größeren Dimensionen, z. B. Schalen von mehreren Litern Inhalt, die statt Porzellanschalen zum Erhitzen auf freiem Feuer verwendet werden können.

Orthokieselsäure, SiO_4H_4 , ist wie die Orthokohlensäure nicht bekannt, wohl aber kennt man einige Salze, die sich von dieser Säure ableiten.

Metakieselsäure, SiO_3H_2 , wird als gallertartige Masse durch Zersetzen eines kieselsauren Salzes (z. B. Wasserglas) durch Säuren (ClH , SO_4H_2) erhalten. Frisch gefällt ist sie in Wasser löslich, verwandelt sich aber nach längerem Stehen oder rascher beim Erhitzen der wäßrigen Lösung unter Wasserabspaltung in eine weniger lösliche Modifikation. Die Metakieselsäure ist eine z w e i b a s i s c h e Säure; sie bildet aber vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden schlechthin als **S i l i k a t e** bezeichnet.

Von wichtigen Salzen der Metakieselsäure seien erwähnt das **Kalium- und Natriumsilikat**, **K a l i w a s s e r g l a s**, SiO_3K_2 , und **N a t r o n w a s s e r g l a s**, SiO_3Na_2 . Durch Glühen der Metakieselsäure wird das Kieselsäureanhydrid, SiO_2 , erhalten. $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$.

Die in der Natur vorkommenden Silikate leiten sich meist nicht von der Ortho- und Metakieselsäure ab, sondern von den **P o l y k i e s e l s ä u r e n**, welche durch Austritt von einem oder mehreren Molekeln Wasser aus mehreren Molekeln Kieselsäure entstanden gedacht werden können. Z. B. $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ (aus $2\text{SiO}_4\text{H}_4$ minus $3\text{H}_2\text{O}$ entstanden), $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$ (aus $2\text{SiO}_4\text{H}_4$ minus H_2O entstanden), $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$ u. s. w.

Die natürlich vorkommenden Silikate, sowie die verschiedenen Arten des Siliciumdioxids, Bergkristall, Quarz, Feuerstein u. s. w., finden in der Technik ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Glas, Porzellan, Steingut, Schmuckgegenständen. Natron- und Kaliwasserglas dienen als Füllmaterial in der Seifensiederei und werden in der Chirurgie zur Darstellung von sogenannten Wasserglasverbänden benützt. Bekannt ist ferner ihre Anwendung zum Kitten von Porzellan- und Glasgegenständen.

Siliciumkarbid, SiC . Ist in reinem Zustande durch direkte Vereinigung der Dämpfe von Silicium und von Kohlenstoff dargestellt worden. Im reinen Zustande bildet es farblose, sehr harte, gegen die meisten Agentien sehr widerstandsfähige Kristalle.

Karborundum ist unreines Siliciumkarbid. Es wird durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt, $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = 2\text{CO} + \text{SiC}$ und bildet braune Kristalle, welche an Härte nur noch vom Diamanten übertroffen werden. Man wendet sie an zum Bearbeiten (Schleifen, Bohren) von Stahl, Glas u. dgl.

II. Metalle.

Die Gruppe der Alkalimetalle.

Zu den Alkalimetallen werden gerechnet die Elemente **K a l i u m**, **N a t r i u m** und **L i t h i u m**, **C a e s i u m** und **R u b i d i u m**. Dieselben zeigen sowohl im elementaren Zustande als auch in ihren Verbindungen manche Übereinstimmung.

Die freien Metalle werden schon durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydiert, sie zersetzen Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft und müssen daher unter Petroleum aufbewahrt werden. In ihren Verbindungen sind die Alkalimetalle ein wertig.

Ihre Oxyde und Hydroxyde sind in Wasser leicht löslich, die wäßrigen Lösungen derselben besitzen stark basische, laugenhafte Eigenschaften.

Die Karbonate, Sulfate und Phosphate charakterisieren sich durch ihre Löslichkeit in Wasser, im Gegensatz zu denen der Erdalkalimetalle Calcium, Baryum, Strontium. Nur das Lithium macht eine Ausnahme, da sein Phosphat und Karbonat schwer löslich sind.

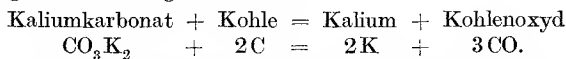
Im Anhang an die Verbindungen der Alkalimetalle werden die Ammoniumverbindungen besprochen, weil dieselben große Ähnlichkeit mit den Verbindungen der Alkalimetalle zeigen.

Kalium.

Kalium. K = 39,15.

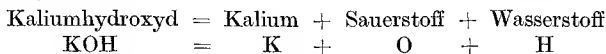
Das Kalium kommt in der Natur in freiem Zustande nicht vor, in Form von Verbindungen dagegen ist es weit verbreitet. So findet es sich an Kieselsäure gebunden im Feldspat, $\text{Si}_3\text{O}_5\text{AlK}$, und im Glimmer. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangen die Kaliumverbindungen in die Ackerkrume und werden aus dieser von den Pflanzen aufgenommen. Deshalb ist das Kalium besonders ein Bestandteil der Landpflanzen, in deren Asche es nachgewiesen werden kann. Gewisse Pflanzen, z. B. Buchen, Zuckerrüben, Zichorie, Tabak, sind sehr reich an Kaliumverbindungen. Von den natürlich vorkommenden Kaliumverbindungen sind besonders wichtig die folgenden, namentlich in den deutschen Kalisalzlagern sich findenden: Sylvin (Kaliumchlorid), KCl , Carnallit, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; außerdem ist das Kalium noch in Form von Kaliumchlorid, KCl , im Meerwasser enthalten, aber in viel geringerer Menge als das Natriumchlorid.

Das metallische Kalium wurde im Jahre 1807 von Davy durch Zersetzung von Ätzkali mittels des elektrischen Stromes erhalten. Später und bis in die letzte Zeit wurde es fabrikmäßig in der Weise gewonnen, daß man Weinstein (*Tartarus depuratus*) verkohlte und den kohligen Rückstand, der im wesentlichen ein inniges Gemenge von Kaliumkarbonat und fein verteilter Kohle ist, aus schmiedeeisernen Gefäßen (gebrauchten Quecksilberflaschen) bei Weißglut destillierte. Die dabei stattfindende Umsetzung läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das gebildete Kalium entweicht dampfförmig und wird unter Petroleum verdichtet. Um es zu reinigen, wird es, mit Petroleum befeuchtet, nochmals rektifiziert. Die Darstellung ist nicht ganz ungefährlich, da sich oftmals explodierende Körper bilden.

Gegenwärtig wird das metallische Kalium wieder wie von Davy durch Elektrolyse von Kaliumhydroxyd:



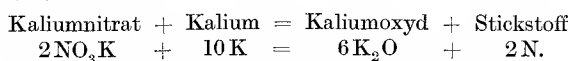
dargestellt.

Das Kalium ist ein silberweißes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur ist es wachsw weich und läßt sich leicht schneiden, bei 0° ist es spröde, bei

62,5° schmilzt es. Es kann in einer sauerstofffreien Atmosphäre destilliert werden und bildet dann grünlche Dämpfe. An der Luft oxydiert es sich außerordentlich schnell, so daß dieses Metall im allgemeinen stets mit einer Schicht von Oxyd bzw. Karbonat (entstanden aus dem Oxyd durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft) bedeckt ist; nur ganz frische Schnittflächen haben Metallglanz. Wird Kalium auf Wasser geworfen, so zersetzt es dasselbe mit großer Energie, der freigewordene Wasserstoff entzündet sich und brennt, weil dabei etwas Kalium verdampft, mit violetter Flamme.

Bei dem Experimentieren mit Kalium ist die allgrößte Vorsicht anzuempfehlen, da dieses Metall noch mehr wie das Natrium zu Explosionen neigt; durch umhergespritzte Kaliumstückchen erzeugte Wunden heilen außerordentlich schwierig; auch das Einatmen von Kaliumdämpfen, die sich bei solchen Operationen stets entwickeln, ist schädlich und kann unangenehme Affektionen der Atmungsorgane im Gefolge haben. — *Aufbewahrung* unter Petroleum.

Kaliumoxyd, K_2O , entsteht durch Erhitzen von Kaliumnitrat (Salpeter) mit metallischem Kalium.



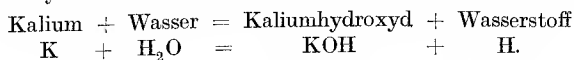
Das Kaliumoxyd nimmt leicht Sauerstoff auf und geht in

Kaliumdioxyd, KO_2 , über, welches auch beim Verbrennen von Kalium an der Luft oder im Sauerstoff entsteht.

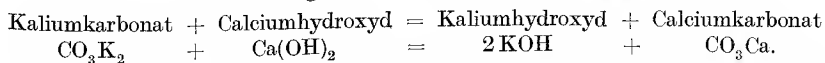
Mit Wasser gibt das Kaliumoxyd Kaliumhydroxyd, das Kaliumdioxyd außerdem noch Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

Kaliumhydroxyd, KOH , *Kalium hydricum* oder *causticum*, Ätzkali.

Kaliumhydroxyd entsteht durch Einwirkung von Kalium auf Wasser.



Ferner durch Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Kaliumkarbonat.



Zur Darstellung werden 2 T. Kaliumkarbonat (Pottasche) in 12 T. Wasser gelöst. Man läßt absetzen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein leinenes Kolatorium, erhitzt sie zum Sieden und trägt nun allmählich einen Brei aus 1 T. frischgebranntem Ätzkalk und 4 T. Wasser ein. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis eine abfiltrierte Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust.

Man läßt nun bei möglichstem Luftabschluß absetzen, zieht die klare Flüssigkeit ab und dampft sie ein. Das Eindampfen kann anfangs in eisernen Gefäßen geschehen, muß aber, weil eine konzentrierte Kaliumhydroxydlösung Eisen aufnimmt, schließlich in silbernen Gefäßen zu Ende geführt werden. Um die letzten, sehr hartnäckig anhaftenden Spuren Wasser zu entfernen, wird das trockene Salz bis zum Schmelzen erhitzt (in silbernen Kesseln) und das zum pharmazeutischen Gebrauche bestimmte meist in silberne oder versilberte Lapisformen ausgegossen. Es kommt dann als *Kalium causticum fusum in baculis* in Form runder Stangen in den Handel und bildet weiße, sehr hygroskopische, die tierische Haut stark ätzende Massen. —

Das gewöhnliche Kalium causticum des Handels wird aus roher Pottasche und rohem Ätzkalk dargestellt und enthält die in diesen Rohprodukten enthaltenen Verunreinigungen, im wesentlichen Kaliumchlorid und Kaliumsulfat. Für die meisten technischen Zwecke ist ein solches Präparat voll-

kommen ausreichend; zum Medizinal- und analytischen Gebrauche jedoch darf nur ein fast reines Kaliumhydroxyd angewendet werden. Man kann es erhalten, indem man reine Pottasche und reinen Ätzkalk (*Calcaria usta e marmore*) zur Darstellung benützt. Bequemer jedoch läßt sich dieses reinere Präparat auf folgende Weise erlangen: Man löst käufliches Ätzkali in möglichst wasserfreiem Alkohol, läßt einige Zeit absetzen, gießt die klare Flüssigkeit ab, destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab, bringt den Rückstand zur Trockne und schmilzt ihn in einer Silberschale. Man erhält so ein fast reines Ätzkali, da die Verunreinigungen sich in Alkohol nicht lösen (*Kali causticum alkohole depuratum*).

Sehr erhebliche Mengen von Kaliumhydroxyd werden gegenwärtig durch Elektrolyse wäßriger Lösungen von Kaliumchlorid gewonnen:



Das Kaliumhydroxyd bildet weiße kristallinische Massen, bei Rotglut schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit. An der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich durch letztere allmählich in Kaliumkarbonat! (Es muß deshalb gut vor Luft und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden.)

Das Kaliumhydroxyd ist eine starke Base. Es bläut rotes Lackmuspapier und bildet mit allen Säuren wohlcharakterisierte Salze. Die wäßrige Lösung hat stark ätzende Eigenschaften, zerstört die Haut, löst Zellulose etc. und greift bei längerer Einwirkung auch Glas an.

Das Ätzkali findet in der Technik ausgedehnte Verwendung; insbesondere dient es zur Darstellung der weichen oder Kaliseifen.

Prüfung. Werden 2 ccm der mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung (1 = 20) mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so soll sich keine braune Zone bilden (Salpetersäure). — Ein zu hoher Gehalt an Kaliumchlorid wird in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Silbernitrat, ein zu hoher Gehalt an Kaliumsulfat in der auf gleiche Weise angesäuerten Lösung durch Baryumnitrat nachgewiesen. Geringe Mengen dieser Verunreinigungen sind gestattet. Über die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Kocht man eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser mit 15 ccm Kalkwasser und filtriert, so soll das Filtrat, in überschüssige Salpetersäure gegossen, Gasblasen von Kohlensäure nicht entwickeln, d. h. das Kaliumhydroxyd soll nur eine begrenzte Menge und zwar 4,16—4,65 Proz. Kaliumkarbonat enthalten, wie unter den stöchiometrischen Beispielen näher ausgeführt ist. (Siehe dort.)

Liquor Kali caustici des Arzneibuches, gewöhnlich Ätzkalilauge oder Kalilauge genannt, ist eine 15prozentige Lösung von Kaliumhydroxyd in destilliertem Wasser, welche zweckmäßig durch Auflösen des geschmolzenen Präparates dargestellt wird. Das spezifische Gewicht der Lösung soll 1,138—1,140 betragen. Die Prüfung erfolgt genau so, wie es oben für das feste Kaliumhydroxyd angegeben ist.

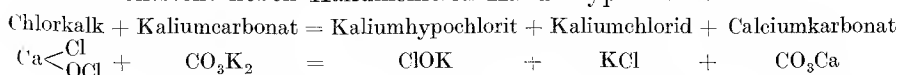
Kaliumchlorid, KCl, Chlorkalium, *Kalium chloratum*, kommt in der Natur als Sylvin und, mit Magnesiumchlorid verbunden, im Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) vor. Im reinen Zustande wird es dargestellt durch Neutralisieren von reinem Kaliumkarbonat mit reiner Salzsäure. Es

stellt in trockenem Zustande ein dem Kochsalz ähnliches weißes, kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver oder würfelförmige Kristalle dar, findet aber in der Medizin nur selten Verwendung. Man verwechsle es nicht mit chlorsaurem Kali, d. i. „Kaliumchlorat“ (s. unten).

Kaliumhypochlorit, ClOK . Eine wäßrige Lösung dieser Verbindung erhält man durch Einwirkung von Chlor auf kalte verdünnte Kalilauge.



Auch durch Behandlung von Chlorkalk mit einer Lösung von Kaliumkarbonat entsteht neben Kaliumchlorid Kaliumhypochlorit.

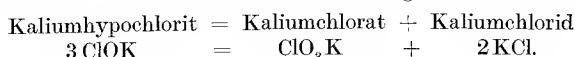


An Stelle von Kaliumkarbonat läßt sich auch Kaliumsulfat verwenden.

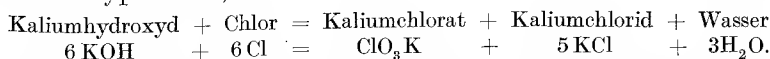
Eine aus Chlorkalk hergestellte Lösung von Kaliumhypochlorit führt den Namen *Eau de Javelle* und dient als Bleichmittel (vgl. *Eau de Labarraque* S. 154).

Kaliumchlorat, ClO_3K , *Kalium chloricum*, chlorsaures Kalium.

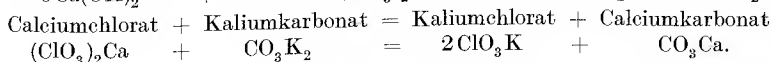
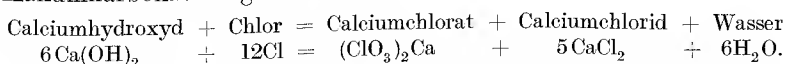
Es bildet sich durch Erhitzen einer Lösung von Kaliumhypochlorit.



Ferner durch Einwirkung von Chlor auf heiße konzentrierte Kalilauge (vgl. Kaliumhypochlorit).

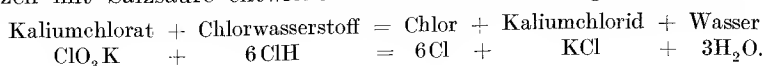


Das bei dieser Reaktion gleichzeitig gebildete, leicht lösliche Kaliumchlorid bleibt beim Eindampfen in Lösung, das schwerer lösliche Kaliumchlorat kristallisiert aus. — Gegenwärtig stellt man das Kaliumchlorat in der Weise dar, daß durch Einleiten von Chlorgas in heiße Kalkmilch zuerst Calciumchlorat (chlorsaures Calcium) gebildet und dieses mit Kaliumchlorid oder Kaliumkarbonat umgesetzt wird.



Aus der vom Calciumkarbonat abfiltrierten Lösung scheidet sich beim Eindampfen zur Kristallisation zuerst das Kaliumchlorat aus, während im ersteren Fall das leichtlösliche Calciumchlorid in der Mutterlauge bleibt.

Das Kaliumchlorat bildet farblose, trockene, glänzende, luftbeständige Kristallschuppen oder -tafeln. 1 T. löst sich in 16 T. kaltem oder 2 T. siedendem Wasser, auch in 130 T. Weingeist. Die wäßrige Lösung ist neutral. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwickeln sich reichliche Mengen Chlor;



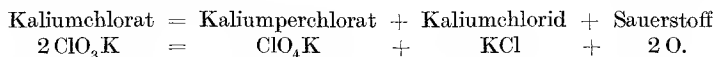
Beim Erhitzen für sich allein zerfällt es in Kaliumchlorid und in Sauerstoff, s. S. 45. — Wird ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Schwefel oder einer Schwefelverbindung (Stibium sulfuratum nigrum) oder einer organischen Substanz (Zucker, Stärke etc.) einem starken Druck oder Schlag ausgesetzt oder mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in Berührung gebracht, so erfolgt Explosion unter Feuererscheinung. — Weinsäure, im Überschuß einer wäßrigen Lösung von chlorsaurem Kalium zugesetzt, erzeugt einen weißen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kalium.

Prüfung. Die 5prozentige wäßrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch auch durch Silbernitrat*) (Chloride) verändert. — 20 ccm der 5prozentigen wäßrigen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und 0,5 g Zinkfeile sowie 0,5 g Eisenpulver, so soll sich ein Geruch nach Ammoniak nicht entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, indem durch den aus Zink + Natronlauge entwickelten naszierenden Wasserstoff aus alkalischer Quelle die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird).

Bei dem Umgehen mit Kaliumchlorat und chlorsauren Salzen überhaupt ist größte Vorsicht geboten! Diese geben an leicht oxydierbare (brennbare) Substanzen leicht Sauerstoff ab, in der Regel unter furchtbaren Explosionen. Körper, welche mit chlorsauren Salzen explodieren können, sind namentlich: Schwefel und Schwefelverbindungen, Phosphor, Kohle und die meisten organischen Verbindungen, z. B. Zellulose, Zucker, Stärke. Mischungen mit chlorsaurem Kalium sind stets ohne Druckanwendung mit einer Federfahne oder mit den Händen auf Papier zu bewerkstelligen. Das chlorsaure Kalium ist in allen Fällen vorher in kleinen Portionen in einem absolut sauberen Mörser für sich allein zu pulvern; etwaige Kohle-, Holz- und Papierstückchen sind vorher sorgfältig auszulesen. Vgl. auch unter Schwefel! (S. 67.)

Abgesehen von seiner medizinischen Verwendung wird das Kaliumchlorat in der Analyse in Verbindung mit Salzsäure zur Erzeugung von Chlorbenützt. Die größten Mengen aber werden zu pyrotechnischen Zwecken und zur Zündholzfabrikation verwendet. Seine Verwertung für diese Industrien beruht auf seiner Eigenschaft, leicht Sauerstoff abzugeben und daher die Verbrennung brennbarer Körper lebhaft zu unterhalten. In größeren Dosen innerlich gegeben, wirkt es unter Bildung von Methämoglobin als Blutgift, daher Vorsicht bei der Abgabe und beim Gebrauche!

. **Kaliumperchlorat**, ClO_4K , überchlorsaures Kalium entsteht durch Schmelzen von Kaliumchlorat.

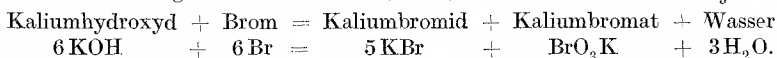


Es ist in Wasser sehr schwer löslich.

*) Man beachte, daß Silberchlorat, ClO_3Ag , in Wasser leicht löslich ist, während Silberchlorid, AgCl , den bekannten käsigen Niederschlag bildet.

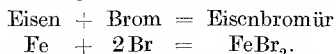
Kaliumbromid, KBr, *Kalium bromatum*, Bromkaliu m.

Darstellung. 1. In 7 T. erwärmter Kalilauge von 1,333 spezifischem Gewicht werden 3 T. Brom oder so viel eingetragen, daß die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist. Man erhält eine Lösung von Kaliumbromid, KBr, und Kaliumbromat, BrO_3K .

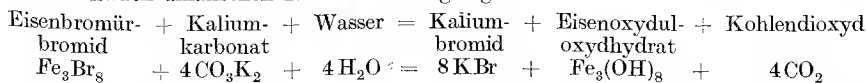


Um das gebildete Kaliumbromat in Kaliumbromid zu verwandeln, dampft man zur Trockne, mischt $\frac{1}{8}$ T. Kohlepulver (*Carbo pulv.*) sorgfältig hinzu, glüht das Gemisch in einem bedeckten Tiegel, zieht es nach dem Erkalten mit Wasser aus und läßt die Lösung kristallisieren.

2. Eisenpulver wird mit Wasser übergossen und dann nach und nach das Dreifache des Gewichtes des Eisens Brom zugesetzt. Es bildet sich Eisenbromür:



Die von dem überschüssigen Eisen abfiltrierte Lösung wird noch mit einem Drittel des angewandten Broms versetzt, wodurch Eisenbromürbromid, Fe_3Br_8 , gebildet wird. $3\text{FeBr}_2 + 2\text{Br} = \text{Fe}_3\text{Br}_8$. Dann wird Kaliumkarbonat zu der erhitzten Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt.

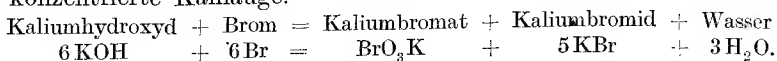


Die filtrierte Lösung wird mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert oder schwach angesäuert und zur Trockne verdampft. Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser wird das Salz gereinigt.

Das Kaliumbromid bildet farblose, glänzende, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Kristalle. 1 T. ist in 2 T. Wasser oder in 200 T. Weingeist löslich. Wird die wäßrige Lösung mit einer kleinen Menge Chlorwasser versetzt und hierauf mit Äther oder Chloroform ausgeschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch ausgeschiedenes Brom rotgelb. — Auf Zusatz eines Überschusses von Weinsäure entsteht in der wäßrigen Lösung nach einiger Zeit ein weißer, kristallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Eine kleine Menge Kaliumbromid auf einem dünnen Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, erteile dieser von Anfang an eine violette Färbung (Gelbfärbung der Flamme würde Bromnatrium anzeigen). — Eine kleine zerriebene Probe, auf einer Porzellanplatte ausgebreitet und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, färbe sich nicht sogleich gelb (Kaliumbromat, BrO_3K). — Werden einige Bruchstücke auf ein angefeuchtetes rotes Lackmuspapier gebracht, so soll dieses sich an den Berührungsstellen nicht sofort violettblau färben (Kaliumkarbonat). — Die wäßrige Lösung (1 = 20) soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle z. B. Blei, Kupfer) noch durch Baryumnitratlösung (weißer Niederschlag von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weiße Trübung oder weißer Niederschlag = Baryumsulfat) verändert werden. — 5 cem derselben wäßrigen Lösung, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und alsbald mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht blau färben (würde Kaliumjodid anzeigen, aus welchem Eisenchlorid Jod in Freiheit setzt). — 20 cem der nämlichen Lösung dürfen durch 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen). — Über die volumetrische Prüfung s. Maßanalyse.

Kaliumbromat, BrO_3K , *Kalium bromicum*, bromsaures Kalium, entsteht neben Kaliumbromid durch Einwirkung von Brom auf heiße konzentrierte Kalilauge.

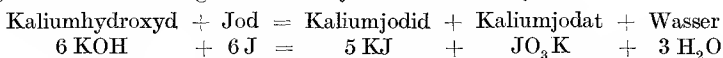


Nach beendeter Reaktion wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser ausgezogen. Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Kaliumbromat bleibt zurück und wird aus wenig Wasser umkristallisiert. Das Kaliumbromid kann aus der beim Ausziehen des Verdampfungsrückstandes erhaltenen Lösung gewonnen werden.

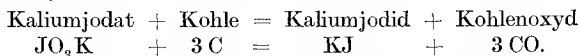
Das Kaliumbromat bildet farblose, in der 15fachen Menge kalten Wassers lösliche Kristalle. Durch Erhitzen wird es ebenso wie Kaliumchlorat unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt und in Kaliumbromid verwandelt. Es findet in der Maßanalyse Verwendung zur Bestimmung von Phenol.

Kaliumjodid, KJ, *Kalium jodatum*, J o d k a l i u m.

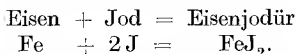
Darstellung 1. In heiße Kalilauge von 1,333 spezifischem Gewicht wird so viel Jod eingetragen, daß die Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist. Hierauf setzt man $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Jods an Holzkohlenpulver zu, dampft die Mischung unter Umrühren zur Trockne, glüht den Rückstand in einem bedeckten Tiegel, zieht mit Wasser aus und läßt kristallisieren. Der Prozeß verläuft in zwei Phasen: Das Jod löst sich in heißer Kalilauge auf unter Bildung von Kaliumjodid und Kaliumjodat.



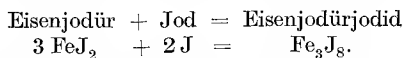
Durch das Glühen mit Kohle wird das Kaliumjodat zu Kaliumjodid reduziert; der Glührückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrierte Lösung liefert beim Eindampfen das Kaliumjodid.



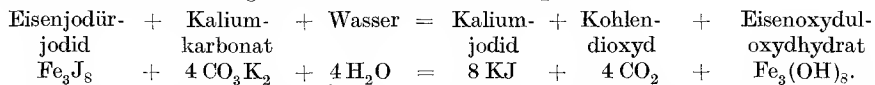
2. 1 T. Eisenpulver wird in einer Porzellanschale mit 8 T. Wasser übergossen und dann unter Umrühren nach und nach 3 T. zerriebenes Jod hinzugefügt. Es bildet sich Eisenjodür.



Das ungelöst gebliebene Eisen wird abfiltriert und die grüne Lösung noch mit 1 T. Jod versetzt, welches sich auflöst und die Lösung dunkelbraun färbt, indem sich Eisenjodürjodid bildet.



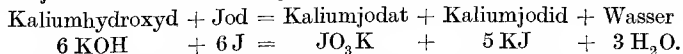
Die Lösung des Eisenjodürjodids wird dann in dünnem Strahle in eine heiße Lösung von 2,2 T. Kaliumkarbonat eingetragen, wobei Kohlendioxyd entweicht. (Die Flüssigkeit muß schwach alkalisch bleiben und nötigenfalls noch mit etwas Kaliumkarbonat versetzt werden.) Der entstehende Niederschlag von Eisenoxyduloxydhydrat wird abfiltriert und die Lösung zur Kristallisation verdampft.



Das Kaliumjodid bildet farblose, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Kristalle von salzig bitterem Geschmack. 1 T. löst sich in 0,75 T. Wasser oder in 12 T. Weingeist. Wird die mit etwas Chlorwasser versetzte wäßrige Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch Aufnahme von freiem Jod violett. $\text{KJ} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{J}$. Ein Zusatz von Weinsäure im Überschuß bringt in der wäßrigen Lösung einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium hervor.

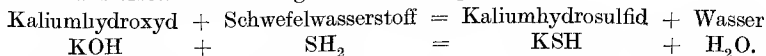
Prüfung. Eine kleine Probe, am Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, erteile dieser von Anfang an eine violette Färbung (Gelbfärbung zeigt Natriumverbindungen an). — Einige Stückchen, auf feuchtes rotes Lackmuspapier gebracht, sollen die Berührungsstellen nicht sofort violettblau färben (Kaliumkarbonat). — Eine 5prozentige wäßrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) verändert, noch, mit einem Körnchen Ferrosulfat und einem Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge erwärmt, beim Übersättigen mit Salzsäure blau gefärbt (würde Kaliumcyanid durch Bildung von Berlinerblau anzeigen; das Cyan könnte aus dem Jod stammen, s. unter Jod S. 43). — Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) soll bei alsbaldigem Zusatz von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort blau färben (Blaufärbung würde auf Verunreinigung durch Kaliumjodat schließen lassen, $\text{JO}_3\text{H} + 5\text{JH} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$). Das Wasser muß ausgekocht sein, um die Luft zu beseitigen; die Beobachtung hat sofort zu erfolgen. — 20 ccm der wäßrigen Lösung (1 = 20) sollen nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und mit einer Mischung aus 0,5 g Zinkfeile und 0,5 g Eisenpulver, so soll sich kein Ammoniakgeruch entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, da der durch Erwärmen von Zink und Eisen mit Natronlauge auftretende naszierende Wasserstoff die Salpetersäure des Salpeters zu Ammoniak reduzieren würde). — Werden 0,2 g Kaliumjodid in 2 ccm Ammoniakflüssigkeit gelöst und unter Umschütteln mit 13 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung versetzt, so soll das Filtrat nach Übersättigung mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten nur so weit getrübt werden, daß es noch durchsichtig erscheint (Chloride; beruht darauf, daß Silberjodid in Ammoniak so gut wie unlöslich ist, während Silberchlorid sich darin sehr leicht löst, beim Ansäuern mit Salpetersäure aber wieder ausfällt). Ferner darf das Filtrat nicht dunkel gefärbt erscheinen (würde Natriumthiosulfat durch Bildung von braunem Silbersulfid Ag_2S , anzeigen). Das Natriumthiosulfat wird dem Jodkalium zuweilen zugesetzt, um ihm ein reines weißes Aussehen zu erhalten, da es das sich ausscheidende Jod bindet.

Kaliumjodat, JO_3K , *Kalium jodicum*, jodsaures Kalium, bildet sich neben Kaliumjodid durch Einwirkung von Jod auf heiße konzentrierte Kalilauge.



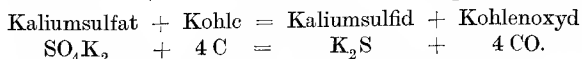
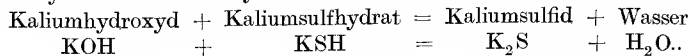
Beim Eindampfen der Flüssigkeit scheidet sich das Kaliumjodat aus und wird aus Wasser umkristallisiert. Es bildet farblose Kristalle, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Verwendung findet es in der Maßanalyse.

Kaliumsulfhydrat, KSH , Kaliumhydro-sulfid, entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilauge bis zur Sättigung.



Es kristallisiert aus der konzentrierten Lösung in farblosen zerfließlichen Kristallen, die $\frac{1}{2}$ Molekel Kristallwasser enthalten.

Kaliumsulfid, K_2S , Kaliummonosulfid, entsteht durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Kaliumsulfhydrat oder durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle.

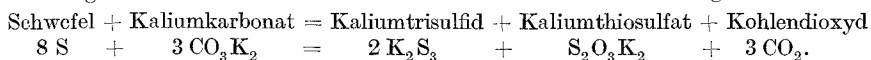


Eine wäßrige Lösung von Kaliumsulfid erhält man, wenn man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann die gleiche Menge Kalilauge zusetzt. Aus sehr konzentrierter Lösung erhält man das Kaliumsulfid in roten zerfließlichen Kristallen, die 5 Molekeln Kristallwasser enthalten.

Kaliumtrisulfid, K_2S_3 , Dreifach-Schwefelkalium bildet den Hauptbestandteil der sogenannten Schwefelleber.

Kalium sulfuratum (pro balneo), Schwefelleber, Hepar Sulfuris.

1 T. Schwefelblumen werden mit 2 T. roher, trockener Pottasche gut gemischt und hierauf in einem bedeckten eisernen Kessel allmählich unter bisweiligem Umrühren erhitzt. Die Masse gerät unter Kohlensäureentwicklung in lebhaftes Schäumen und nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Man erhitzt so lange, bis nur noch wenig Kohlensäure entweicht, und eine gezogene Probe in Wasser klar löslich ist. Ist dies der Fall, so gießt man die noch heiße Masse schnell auf ein kaltes Eisenblech oder eine kalte Steinunterlage, zerbricht sie nach dem Erstarren und bringt die Stücke ohne Verzug in vorher angewärmte Gefäße. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung:



Die Schwefelleber ist also im wesentlichen ein Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumthiosulfat und etwas Kaliumkarbonat. Sie bildet amorphe, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Massen, die anfänglich leberbraun sind, mit der Zeit grünlichgelb werden. In feuchter Luft zieht sie Feuchtigkeit an und zerfließt; sie ist daher in trocknen, wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Wird eine 5prozentige Lösung mit Essigsäure angesäuert und erwärmt, so entwickeln sich unter Schwefelabscheidung (*Sulfur praecipitatum*) reichliche Mengen Schwefelwasserstoff. In der vom Schwefel abfiltrierten Flüssigkeit, welche nun Kaliumacetat enthält, erzeugt nach dem Erkalten ein Überschuß von Weinsäure einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Das Präparat soll sich in der doppelten Menge Wasser mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes zu einer gelbgrünen, etwas trüben, alkalisch reagierenden Flüssigkeit lösen (ungelöst bleibt freier Schwefel).

Kaliumsulfat, SO_4K_2 , ***Kalium sulfuricum***, schwefelsaures Kalium, kommt in einigen Mineralwässern, z. B. denen von Karlsbad, vor, ferner in den deutschen Kalisalzlagern (Schoenit, $\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kainit, $\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Es wird in reinem Zustande erhalten durch Neutralisieren von Kaliumkarbonat mit verdünnter Schwefelsäure. Es bildet harte, weiße Kristalle, die in 10 T. kaltem oder 4 T. siedendem Wasser löslich sind und kein Kristallwasser enthalten. Das käufliche Salz enthält meist geringe Mengen von Calcium- und Natriumverbindungen; die letzteren sind durch die gelbe Flammenreaktion zu erkennen.

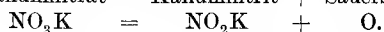
Prüfung. Die 5prozentige wäßrige Lösung reagiere neutral (Unterschied von dem sauren Kaliumsulfat). — Sie werde weder durch Schwefelwasserstoff (Dunkelfärbung = Blei oder Kupfer), noch durch Ammoniumoxalat (weißer N. = Kalk), noch durch Silbernitrat (Chlorkalium), noch durch Natriumphosphat (Magnesiumsalze) verändert. — 20 ccm der 5prozentigen Lösung sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden (sofortige Blaufärbung = Eisen).

Außer dem neutralen Kaliumsulfat gibt es noch das saure Kaliumsulfat, SO_4HK , Kaliumbisulfat, ***Kalium bisulfuricum***. Man erhält es durch Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf die meisten Kaliumverbindungen, z. B. Kaliumkarbonat, Kalium-

chlorid u. a. Es reagiert stark sauer und gibt beim Glühen Schwefelsäureanhydrid, SO_3 , ab.

Kalumpersulfat, $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$, *Kalium persulfuricum*, überschwefelsaures Kalium, entsteht durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumbisulfat oder durch Umsetzung von Ammoniumpersulfat mit Kaliumkarbonat. Farblose, säulenförmige Kristalle, 1 T. ist in 50 T. Wasser löslich. Es oxydiert Natriumthiosulfat zu Natriumsulfat und findet deshalb Anwendung in der Photographie als Anthion.

Kaliumnitrit, NO_2K , *Kalium nitrosum*, salpetrigsaures Kalium, erhält man durch Schmelzen von Kaliumnitrat, am besten unter Zusatz eines leicht oxydierbaren Metalls, z. B. Blei oder Zink.

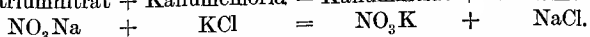
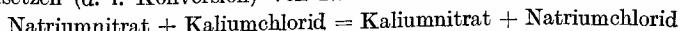


Die Schmelze wird mit Alkohol ausgezogen, welcher nur das Kaliumnitrit löst. In Wasser ist es leicht löslich. In den Handel kommt es meist in Stangenform. Mit Säuren gibt es, wie alle Nitrite, Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 . Das Kaliumnitrit ist stets in den bisweilen noch als Handverkaufsartikel vorrätigen Salpeterkügelchen, *Kalium nitricum rotulatum*, enthalten.

Kaliumnitrat, NO_3K , *Kalium nitricum*, Salpeter, kommt fast überall, aber nur in geringen Mengen, im Ackerboden vor. Es entsteht immer, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von Kaliumkarbonat verwesen. Die Darstellung des Kalisalpers geschah früher fast ausschließlich in den sogenannten Salpeterplantagen, welche vorzugsweise in den warmen Gegenden, wo der Fäulnisprozeß viel schneller als in kalten Zonen verläuft, angelegt wurden:

Plantagensalpeter. Stickstoffhaltige tierische Abfälle, wie Blut, Fleisch, Horn, Haare u. a., werden mit Mergel, Bauschutt, Holzasche und anderen kalihaltigen Stoffen gemischt zu großen Haufen aufgeschüttet und von Zeit zu Zeit mit Urin oder Mistjauche angefeuchtet. Infolge der Verwesung der stickstoffhaltigen tierischen Abfälle bei Gegenwart von Kaliverbindungen bildet sich unter diesen Umständen, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Mikroorganismen (*Bacillus nitrificans*) allmählich Salpeter. Nach 2—3 Jahren wird die obere, besonders salpeterreiche Schicht dieser Haufen entfernt und mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge, welche neben Kaliumnitrat noch die Nitrates des Calciums und des Magnesiums enthält, wird mit Kaliumkarbonat versetzt, bis diese Verunreinigungen in Form von Karbonaten ausgefällt sind. Aus der Salpeterlösung erhält man durch Eindampfen den „Rohsalpeter“, welcher meist eine bräunliche Farbe besitzt und mit Kaliumchlorid, Natriumsulfat und Natriumnitrat verunreinigt ist. Reinen Salpeter erhält man aus dem Rohprodukt durch mehrfache gestörte Kristallisation aus heißem Wasser (Raffinieren).

Konversionssalpeter. Die größte Menge Kalisalpeter wird gegenwärtig durch Umsetzen (d. i. Konversion) von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid dargestellt.



Man mischt siedend heiße Lösungen von 85 T. Natriumnitrat und 74,5 T. Kaliumchlorid und dampft die Mischung ein, bis sie das spezifische Gewicht 1,50 hat. Das sich in der Hitze in würfeligen Kristallen zuerst ausscheidende Natriumchlorid wird mechanisch entfernt, hierauf die Lösung wieder auf das spezifische Gewicht 1,50 eingedampft. Beim Erkalten kristallisiert alsdann Kaliumnitrat heraus.

Der reine Salpeter gelangt in den Handel entweder in Form großer, säulenartiger Kristalle oder als schneeweißes, zartes Kristallmehl. Letzteres

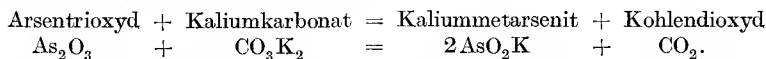
backt, falls es nicht ganz rein, sondern mit Natronsalpeter verunreinigt ist, zu großen Klumpen zusammen.

1 T. löst sich in etwa 4 T. kaltem Wasser und weniger als 0,5 T. siedendem Wasser, in Alkohol ist der Salpeter unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt, mit einem Überschuß von Weinsäure versetzt, einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium und nimmt beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung eine braunschwarze Färbung (durch die vorhandene Salpetersäure bewirkt) an. Kaliumnitrat schmilzt bei etwa 350°; bei höherer Temperatur zerfällt es in Kaliumnitrit und Sauerstoff.

Prüfung. Die 5prozentige wäßrige Lösung sei neutral und werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer), noch, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, durch Ammoniumoxalat (Calciumsalze) oder durch Natriumphosphat (Magnesiumsalze), noch durch Baryumnitrat (weiße Trübung oder N. von Sulfaten herrührend), noch durch Silbernitrat (weißer N. = Chloride) verändert. — 20 ccm der 5prozentigen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen). — Gibt man in ein mit Schwefelsäure ausgespültes Probierrohr 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure und streut 0,1 g Kaliumnitrat darauf, so soll die Säure hierdurch nicht gefärbt werden. (Gelbgrünfärbung zeigt chloresaures Kalium an.)

Der Salpeter findet in der Technik ausgedehnte Anwendung. Die Hauptmenge wird zur Darstellung des (nicht rauchfreien) schwarzen Schießpulvers, welches aus Salpeter, Kohle und Schwefel besteht, verbraucht. Die Versuche, den billigeren Natronsalpeter zur Schießpulverfabrikation zu benutzen, scheitern daran, daß dieser leicht Feuchtigkeit anzieht.

Kaliummetarsenit, AsO_2K , *Kalium arsenicosum*, arsenigsaures Kalium, kann erhalten werden durch Sättigen von Arsenigsäureanhydrid mit einer Kaliumkarbonatlösung. Es bildet den wirksamen Bestandteil des *Liquor Kalii arsenicosi*.



Kaliumkarbonat, CO_3K_2 , kohlensaures Kalium, Pottasche. Es bildet den Hauptbestandteil der Asche aller Landpflanzen und wurde früher ausschließlich durch Auslaugen derselben mit Wasser gewonnen. Besonders reich an Kaliumkarbonat ist die Asche des Buchenholzes, der Zuckerrüben und der Weintrester. Je nach dem Reinheitsgrade werden verschiedene Sorten von Pottasche unterschieden.

Kalium carbonicum crudum, rohe Pottasche. Die Gewinnung derselben aus Holzasche ist natürlich nur in solchen Gegenden lohnend, in denen das Holz einen niedrigen Wert hat, also z. B. in Mähren, Ungarn, Illyrien, Rußland, Nordamerika u. s. w.

Pottasche aus Holzasche. Die geschätzteste Pottasche war früher die aus Illyrien stammende. Sie wird dort in der Weise gewonnen, daß man Holzasche, namentlich Buchenasche, mit Wasser bis zur Erschöpfung auslaugt und die roh

filtrierte Lauge durch Eindampfen konzentriert. Die weniger leicht löslichen Salze, wie Kaliumsulfat, Kaliumphosphat, läßt man auskristallisieren und dampft die an Kaliumkarbonat verhältnismäßig reichen Mutterlaugen bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird zur Zerstörung der beigemengten organischen Substanzen in Flammöfen erhitzt, bis er eine annähernd ungefärbte weiße Masse darstellt. — Die so gewonnene rohe Pottasche, *Cineres clavellati*, wird noch warm in Fässer abgefüllt und als illyrische Pottasche in den Handel gebracht. Sie bildet weiße oder grünlichweiße (von einem Gehalt an Mangan herrührend) zusammengesinterte Massen, welche stellenweise durch beigemengte Kohle etwas grau gefärbt sind. Sie enthält durchschnittlich etwa 80 Proz. Kaliumkarbonat, außerdem noch Natriumkarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und geringe Mengen Kieselsäure.

Gegenwärtig ist jedoch die Produktion von Pottasche nicht ausschließlich mehr auf die Gewinnung aus den Holzaschen angewiesen. Man hat vielmehr gelernt, das Kaliumkarbonat, und zwar in erheblich reinerem Zustande, als Nebenprodukt einiger Industrien und endlich auch aus den in reichlicherer Menge vorkommenden mineralischen Kaliumsalzen zu gewinnen.

Pottasche aus Schlempekohle. Bei der Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrüben erhält man nach dem Auskristallisieren des Zuckers die *Melasse*, eine sirupartige, dicke Flüssigkeit, welche neben Zucker namentlich die anorganischen Salze (Kaliumsalze) der Rüben enthält. Durch Gärung der Melasse gewinnt man aus dem in ihr enthaltenen Zucker *Alkohol* (Melassespiritus). Der nach dem Gärungs- und Destillationsprozeß hinterbleibende Rückstand, die *Schlempe*, ist reich an Kaliumverbindungen und wird gewöhnlich auf Pottasche verarbeitet. Zu diesem Zwecke bringt man sie zur Trockne. Durch Glühen des Rückstandes erhält man die sogenannte *Schlempekohle*, der man durch Auslaugen mit Wasser die Pottasche entzieht. Die so gewonnene Pottasche enthält bis zu 95 Proz. Kaliumkarbonat. Auch die in den Fabriken, die aus der Melasse noch Zucker gewinnen, erhaltenen Rückstände werden nach dem Verkohlen auf Kaliumkarbonat verarbeitet.

Pottasche aus Schafwollsehweiß. Die Schafwolle gibt an Wasser neben einem eigentümlichen Fette (Wollfett, in reinem Zustande *Lanolin* genannt) erhebliche Mengen von Kaliumverbindungen ab. Da die Wolle vor ihrer Verarbeitung von dem Fett durch einen Waschprozeß befreit werden muß, so bildet sie eine Quelle zur Gewinnung nicht unbedeutender Mengen von Pottasche. Die Waschwässer der Wollwäschereien werden zur Trockne verdampft. Der Rückstand liefert beim Glühen Leuchtgas, und der Glührückstand wird auf Kaliumkarbonat verarbeitet.

Kaliumkarbonat aus Kaliumchlorid. 1. Durch ein dem *Leblanc*-schen Sodaprozeß ähnliches Verfahren läßt sich Kaliumchlorid ebenso in Kaliumkarbonat überführen, wie Natriumchlorid in Natriumkarbonat (s. unter Natriumkarbonat). Kaliumchlorid wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Kaliumsulfat übergeführt. Dieses wird durch Glühen mit Calciumkarbonat (Kreide) und Kohle in Kaliumkarbonat verwandelt, welches durch Auslaugen der Schmelze gewonnen wird. Das auf diese Weise gewonnene Produkt ist verhältnismäßig rein und enthält bis zu 95 Proz. Kaliumkarbonat.

2. Ein dem *Solvay*-schen Sodaprozeß nicht unähnliches Verfahren wird ebenfalls zur Darstellung von Kaliumkarbonat benützt. Man sättigt eine Lösung von Chlor-kalium, in der Magnesiumkarbonat suspendiert ist, mit Kohlendioxyd und erhitzt unter Druck. Es bildet sich Chlormagnesium, das in Lösung bleibt, und Kaliummagnesiumbikarbonat, $(\text{CO}_3)_2\text{MgHK} + 4\text{H}_2\text{O}$, das sich ausscheidet. Erhitzt man das letztere mit Wasser auf 120° , so zerfällt es in Magnesiumkarbonat, Kohlendioxyd und Kaliumkarbonat. Das Magnesiumkarbonat wird aus der Lösung abfiltriert und von neuem benützt. Die Lösung gibt beim Eindampfen Kaliumkarbonat.

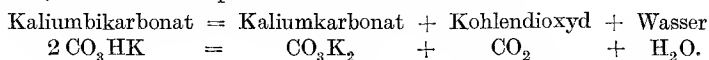
Elektrolytische Pottasche. Große Mengen von Pottasche werden zur Zeit auch auf elektrolytischem Wege gewonnen. Durch Elektrolyse von Kaliumchlorid gewinnt man zunächst Kaliumhydroxyd (s. S. 138). Die Lösung des letzteren wird durch Neutralisation mit Kohlensäure in Kaliumkarbonat übergeführt und dieses zur Trockne gebracht.

Die rohe Pottasche des Arzneibuches bildet ein weißes, trockenes, körniges Pulver oder weiße Salzmassen, welche in gleichviel Wasser fast vollkommen löslich sind. Die Lösung reagiert stark alkalisch. Die 5prozentige Lösung gibt auf Zusatz eines Überschusses von Weinsäure unter Aufbrausen einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. An Kaliumkarbonat soll die rohe Pottasche mindestens 90 Proz. enthalten. Über die maßanalytische Bestimmung s. M a ß a n a l y s e.

Den Anforderungen des Arzneibuches wird eine aus Holzasche gewonnene Pottasche im Durchschnitt überhaupt nicht genügen. Die aus Schafwollschweiß und Schlempekohle dargestellte dürfte in den meisten Fällen, die aus Kaliumchlorid und die elektrolytisch gewonnene Pottasche dagegen werden stets probehaltig sein.

Kalium carbonicum purum, reines Kaliumkarbonat. Aus der rohen Pottasche läßt sich durch Umkristallisieren reines Kaliumkarbonat nicht gewinnen; die verunreinigenden Salze (Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Natriumkarbonat) begleiten das Kaliumkarbonat hartnäckig und lassen sich wohl etwas vermindern, aber nie ganz entfernen. So wurde früher ein *Kalium carbonicum depuratum* genanntes Präparat gewonnen, indem man rohe Pottasche mit zur völligen Auflösung unzureichenden Mengen Wasser behandelte und die Lösungen nach dem Absetzen und Filtrieren eindampfte; dasselbe enthielt jene Verunreinigungen in geringerem Maße, konnte auf diesem Wege aber nicht völlig von ihnen befreit werden. — Sehr leicht dagegen gelingt die Darstellung eines reinen Kaliumkarbonats durch Glühen von reinem *Kaliumbikarbonat*.

Darstellung. In einer Porzellanschale oder in einem blanken eisernen Kessel wird reines Kaliumbikarbonat in dünner Schicht ausgebreitet und unter Umrühren erhitzt, bis Wasserdämpfe nicht mehr entweichen.



Diese Methode ist darum sehr vorteilhaft, weil Kaliumbikarbonat sehr gut kristallisiert, daher leicht in reinem Zustande erhalten werden kann.

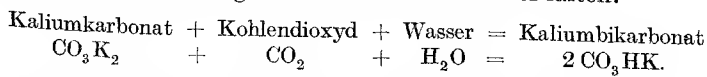
Bevor sich diese Darstellungsweise einbürgerte, wurde das Kaliumkarbonat aus *Weinstein* gewonnen. Ein Gemisch von 2 T. Weinstein und 1 T. Kalisalpeter wurde zu einem Haufen aufgeschüttet und entzündet. Der kohlige Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, die Lösung lieferte beim Eindampfen Kaliumkarbonat, welches man mit dem Namen *Kalium carbonicum e Tartaro* zu bezeichnen pflegte. Indessen enthalten so dargestellte Präparate stets etwas *Cyankalium*, welches sich durch Einwirkung der ausgeschiedenen Kohle auf die Salpetersäure des Kaliumnitrates bei Gegenwart von Kaliumkarbonat bildet.

Das reine Kaliumkarbonat ist ein weißes, hygroskopisches Salz, welches sich in der gleichen Menge Wasser zu einer klaren, alkalisch reagierenden Flüssigkeit auflöst. In Alkohol oder Äther ist es unlöslich. In 100 T. soll es mindestens 95 T. reines Kaliumkarbonat enthalten. Die wäßrige Lösung gibt beim Zusatz eines Überschusses von Weinsäure einen weißen kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

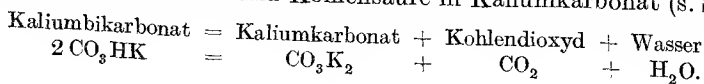
Prüfung. Eine kleine Probe des Salzes am Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, soll derselben sofort eine violette Färbung erteilen, die Flamme darf höchstens vorübergehend gelb gefärbt erscheinen (Natriumkarbonat). — Die 5prozentige wäßrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. (Dunkelfärbung = Kupfer, Blei oder Eisen). — Wird 1 ccm der 5prozentigen Lösung in 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung gegossen, so muß ein gelblichweißer Niederschlag von Silberkarbonat entstehen, der sich bei gelindem Erhitzen nicht dunkler färben soll (unterschweflige Salze; dieselben geben beim Erwärmen mit Silbernitrat braunschwarzes Schwefelsilber, Ag_2S). — Mit wenig Ferrosulfat- und Eisenchloridlösung gemischt und gelinde erwärmt, hierauf mit Salzsäure übersättigt, soll Blaufärbung nicht entstehen (Cyankalium, welches unter diesen Bedingungen Berlinerblau bildet). — 2 ccm einer mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung des Salzes sollen, nach Vermischen mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Übersichtung mit 1 ccm Ferrosulfatlösung, eine gefärbte Zone nicht geben (Kaliumnitrat). — Die 5prozentige Lösung mit Essigsäure übersättigt, soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Dunkelfärbung = Kupfer oder Blei, weiße Trübung = Zink) noch durch Baryumnitratlösung (weißer N. = Schwefelsäure) verändert, die mit verdünnter Salpetersäure übersättigte 5prozentige Lösung durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden (Chlor). — 20 ccm der wäßrigen, mit Salzsäure übersättigten Lösung (1 = 20) sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen; Rotfärbung = Kupfer). Über die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Die Pottasche findet in der Technik ausgedehnte Verwendung, z. B. zur Darstellung von Kaliumhydroxyd bezw. Kalilauge, ferner als Ausgangsmaterial für die verschiedensten Kaliumverbindungen, z. B. gelbes Blutlaugensalz. Große Mengen dienen in der Glasfabrikation zur Herstellung des schwer schmelzbaren (Kali-)Glases.

Kaliumbikarbonat, CO_2HK , *Kalium bicarbonicum*, saures kohlen saures Kalium, wird durch Einleiten von reiner Kohlensäure in eine konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat erhalten.



Das gebildete Kaliumbikarbonat scheidet sich, da es in Wasser weniger löslich ist, als das Kaliumkarbonat, kristallinisch aus. Das Kaliumbikarbonat bildet farblose, luftbeständige, nicht hygroskopische Kristalle, welche sich in etwa der vierfachen Menge Wasser langsam auflösen. Die Lösung reagiert schwach alkalisch. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Wird es mit Säuren zusammengebracht, so erfolgt Kohlensäureentwicklung unter stürmischem Aufbrausen. — Ein Überschuß von Weinsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung unter Aufbrausen einen weißen kristallinischen Niederschlag von Kaliumbitartrat. Die wäßrige Lösung gibt beim Erhitzen bis zum Sieden Kohlensäure ab, indem das Kaliumkarbonat in Kaliumsesquikarbonat ($\text{CO}_3\text{K}_2 + 2\text{CO}_3\text{HK}$) übergeht. Es sind daher Lösungen von Kaliumbikarbonat stets bei mittlerer Temperatur anzufertigen. Beim Glühen verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure in Kaliumkarbonat (s. S. 148).



Prüfung. Die 5prozentige wäßrige Lösung soll, mit Essigsäure übersättigt, weder durch Baryumnitratlösung (weißer N. = Schwefelsäure) noch durch Schwefelwasserstoffwasser (weißer N. = Zink, dunkler N. = Kupfer, Blei) verändert und nach dem Übersättigen mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisierend getrübt werden (Chloride, die in Spuren zugelassen sind). — 20 ccm der 5prozentigen wäßrigen Lösung sollen nach dem Übersättigen mit Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rotfärbung = Kupfer). — 100 T. Kaliumbikarbonat sollen, ohne sich zu schwärzen (organische Substanzen), beim Glühen 69 T. Rückstand hinterlassen; die Theorie verlangt 69,03 T.

Kaliumsilikat, SiO_3K_2 , *Kalium silicicum*, wird durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid (Quarz, Feuerstein etc.) mit Kaliumkarbonat erhalten. Die wäßrige Lösung heißt Kaliwasserglas. Ihre Anwendung zum Kitten und zu Verbänden etc. beruht darauf, daß durch die Kohlensäure der Luft unter Bildung von Kaliumkarbonat allmählich wieder freie Kieselsäure abgeschieden wird, welche nach und nach in eine in Wasser unlösliche Modifikation übergeht.

Reaktionen auf Kaliumverbindungen.

Alle Kaliumverbindungen färben, am Platindraht in die nicht leuchtende Flamme gebracht, diese violett. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Natrium betrachtet man die Flammenfärbung durch ein (blaues) Kobaltglas. Die gelbe Natriumflamme verschwindet, während die Kaliumflamme rötlich durchleuchtet. — Ferner geben alle Kaliumverbindungen, mit Weinsäure im Überschuß versetzt, einen in Wasser schwer löslichen weißen kristallinen Niederschlag von Kaliumbitartrat. Zum Gelingen dieser Reaktion ist ein Überschuß von Weinsäure erforderlich, da das neutrale Kaliumtartrat in Wasser leicht löslich ist. — Platinchlorid erzeugt in nicht zu verdünnten, neutralen oder sauren Lösungen einen gelben kristallisierten Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , der in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol oder Äther aber nicht löslich ist.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt einen weißen kristallinen Niederschlag von Kaliumsilicofluorid, SiF_6K_2 . Überchlorsäure gibt einen kristallinen Niederschlag von Kaliumperchlorat, ClO_4K .

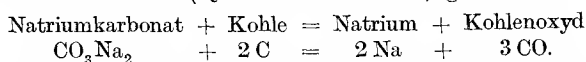
Natrium.

Natrium. Na = 23,05.

Das Natrium ist in der Natur weit verbreitet. Es bildet als Kochsalz, NaCl, einen wesentlichen Bestandteil des Meerwassers (durchschnittlich 3 Proz.) und kommt in mächtigen Lagern, die wahrscheinlich durch Austrocknen von Meeren entstanden sind, als Steinsalz vor z. B. in Cordova (Spanien), Wieliczka, Berchtesgaden und besonders in Mittel- und Norddeutschland, Staßfurt, Herzogtum Anhalt, Braunschweig, Provinz Sachsen und Hannover. Gelöst findet Natriumchlorid sich in vielen salzigen Quellen (Salzsolen). Als Nitrat findet sich das Natrium in Südamerika

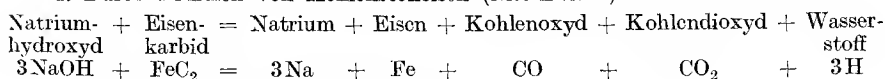
(Chilesalpeter). Als Sulfat findet sich das Natrium ebenfalls und ferner als borsaures Salz im natürlichen Borax (Tinkal). Außerdem ist es in vielen Silikaten und in dem auf Island und Grönland vorkommenden Kryolith, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, enthalten.

Das metallische Natrium wurde auf gleiche Weise wie das Kalium von Davy zuerst erhalten und wurde bis vor kurzem analog dem Kalium durch Glühen eines innigen Gemisches von Natriumkarbonat mit Kohle in eisernen Gefäßen (Quecksilberflaschen) gewonnen.

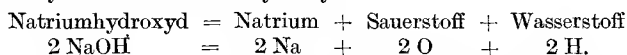


Neuerdings wird es nach folgenden Methoden in großem Umfange dargestellt:

1. Durch Erhitzen von Kohlenstoffeisen (Eisenkarbid) mit Ätznatron:



2. Elektrolytisch aus Natriumhydroxyd:



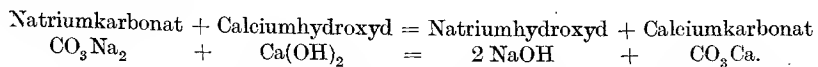
Das Natrium ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Kalium sehr ähnlich, es schmilzt bei $97,5^\circ$ und verwandelt sich bei Rotglut in einer sauerstofffreien Atmosphäre in einen farblosen Dampf. Wasser wird durch Natrium wie durch Kalium zersetzt; der freiwerdende Wasserstoff entzündet sich aber nur dann, wenn man die Bewegung des Natriumstückchens (welche Abkühlung bedingt) hemmt. Die Flamme des Wasserstoffs erscheint durch flüchtige Natriumverbindungen gelb gefärbt.

Das Natrium findet ausgedehnte Verwendung in der organischen Chemie; außerdem wird es verwendet zur Herstellung von Natriumsuperoxyd. **Aufbewahrung:** Vorsichtig unter Petroleum.

Natriumoxyd, Na_2O , wird durch Erhitzen von metallischem Natrium mit Natriumhydroxyd im Wasserstoffstrome erhalten: $\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$. Durch Wasseraufnahme geht es in Natriumhydroxyd über: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$. Indessen ist es nicht ganz sicher, ob die so erhaltene Substanz auch wirklich Natriumoxyd ist.

Natriumsuperoxyd, *Natrium hyperoxydatum*, Na_2O_2 , wird durch Verbrennen von metallischem Natrium im Luftstrome dargestellt und bildet ein hellgelbes Pulver. Es gibt die Hälfte seines Sauerstoffes sehr leicht ab, wirkt daher oxydierend. Es entzündet schon bei bloßer Berührung viele organische Verbindungen, ferner Phosphor u. dgl. und ist mit größter Vorsicht zu behandeln. Es findet in der Technik als Bleichmittel (wie Wasserstoffsuperoxyd) und Oxydationsmittel Verwendung.

Natriumhydroxyd, NaOH , *Natrium hydricum* oder *causticum*, Ätznatron, wird durch Kochen einer Lösung von Natriumkarbonat mit Ätzkalk erhalten.



Es wird ferner in bedeutenden Mengen bei der Sodafabrikation als Nebenprodukt gewonnen. Endlich gewinnt man große Mengen durch elektrolytische Zersetzung von Lösungen des Kochsalzes. Ganz reines Natrium-

hydroxyd (*Natrium hydricum e Natrio*) erhält man durch Eintragen von metallischem Natrium in Wasser. In seinen Eigenschaften steht es dem Ätzkali sehr nahe.

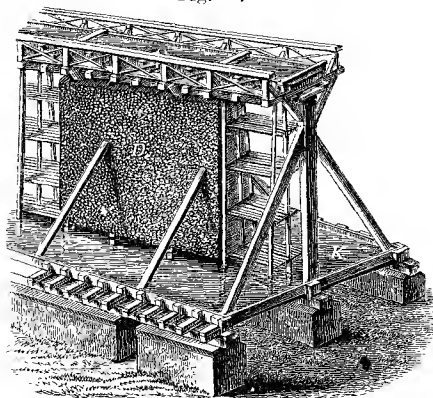
Das Arzneibuch hat als *Liquor Natri caustici* eine Lösung von Ätznatron in Wasser aufgenommen, welche bei einem spezifischen Gewicht von 1,168—1,172 etwa 15 Proz. Natriumhydroxyd enthält.

Prüfung. Natronlauge soll nach dem Kochen mit der vierfachen Menge Kalkwasser ein Filtrat geben, welches, in überschüssige Salpetersäure gegossen, keine Gasblasen entwickelt (*Natrium karbonat*, vgl. *Lig. Kali caustici* S. 138). Mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und mit Salpetersäure übersättigt, soll Natronlauge durch Baryumnitrat- und Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (*Sulfate* und *Chloride*). Werden 2 cem Natronlauge mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit mit 2 cem konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die Mischung mit 1 cem Ferrosulfatlösung überschichtet, so soll keine gefärbte Zone entstehen (*Nitrate*). Natronlauge darf nach dem Übersättigen mit Salzsäure durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit auch nach längerem Stehen höchstens opalisierend getrübt werden (*Aluminiumhydroxyd*, welches in der Lauge als Natriumaluminat gelöst ist, s. *Aluminium*).

Natriumchlorid, *NaCl*, *Natrium chloratum*, Chlornatrium, Kochsalz, ist in der Natur sehr verbreitet und zu 2—3 Proz. im Meerwasser enthalten. Es findet sich ferner in mächtigen Lagern (bei Staßfurt und in vielen anderen Gegenden Nord- und Mitteldeutschlands; ferner in Wieliczka, Berchtesgaden, Cordova u. a.) als Steinsalz, *Sal gemmae*, und ist gelöst in den aus solchen Lagern austretenden Quellen oder Salzsolen (z. B. Salzkammergut, Reichenhall, Halle, Königsborn, und an vielen anderen Orten). Das natürlich vorkommende Steinsalz ist meist farblos, zuweilen aber (durch kleine Mengen von Eisenoxyd) rot gefärbt — rotes Steinsalz — zuweilen findet es sich auch in gut ausgebildeten Kristallen von dunkelblauer Farbe — blaues Steinsalz. Worauf diese, ungleichmäßig in den Kristallen auftretende Blaufärbung zurückzuführen ist, ist noch unbekannt.

Gewinnung. 1. Steinsalz wird, wo es rein genug vorkommt, bergmännisch gewonnen und wird nur durch Mahlen zerkleinert. 2. Sind die Salzlager stark mit Gestein (Ton oder Gips) durchsetzt, so treibt man Bohrlöcher hinein, füllt diese mit Wasser, pumpt die entstandene Lösung heraus und verdampft sie nach der Klärung zur Kristallisation.

Fig. 25.



3. Salzsolen, die aus der Erde direkt zu Tage treten oder meistens durch Pumpen gehoben werden, werden direkt eingedampft, wenn sie genügend konzentriert sind (etwa 20—30 Proz. Salz enthalten). 4. Schwache Salzsolen werden zuerst durch Gradierwerke (Fig. 25) konzentriert und schließlich eingedampft.

Die Gradierwerke bestehen aus hohen Gestellen, in welchen Reisigbündel aufgeschichtet sind. Mittels eines Pumpwerkes wird die Sole in den Kasten oberhalb der Reisigwände hinaufgehoben und rieselt langsam durch die Reiser nach unten hindurch. — Da der Wind zu den Gradierwerken von allen Seiten freien Zutritt hat, und die Sole auf diese Weise der Luft eine

sehr große Oberfläche darbietet, so erfolgt erhebliche Verdunstung des Wassers, und die in den unteren Kästen abfließende Sole ist konzentrierter als die oben zugeführte. Nötigenfalls wird das Gradieren wiederholt; schließlich werden die konzentrierten Solen durch Abdampfen auf freiem Feuer zur Kristallisation gebracht. An dem Reiss setzen sich die in der Sole enthaltenen schwerlöslichen Salze, besonders Gips, Calciumkarbonat und Magnesiumkarbonat ab, welche die Zweige vollständig mit einer harten Kruste überziehen — sogenannter *Dornstein*.

5. Aus Meerwasser gewinnt man das Kochsalz in seltenen Fällen ebenfalls mit Hilfe der Gradierwerke, häufiger in den sogenannten *Salzgärten*.

Dieses Verfahren läßt sich mit Vorteil nur an den in warmen und regenarmen Gegenden gelegenen Meeresküsten (z. B. am Mittelmeer) ausführen. Man läßt zur Zeit der Flut Meerwasser in breite, flache Bassins (*Salzgärten*) abfließen und überläßt es dort der freiwilligen Verdunstung. Das so erhaltene Produkt ist das sogenannte *Seesalz*, *Sal marinum*, aus welchem man durch Reinigung auch Speisesalz herstellt.

6. In kalten Gegenden, z. B. am weißen Meer, läßt man Meerwasser in Bassins gefrieren. Es scheidet sich erst nur Wasser als Eis aus. Die dadurch konzentrierter gewordene Salzlösung wird dann eingedampft.

Das nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnene Kochsalz ist nie ganz rein, sondern mit anderen Salzen verunreinigt, besonders mit Natriumsulfat und Magnesiumchlorid. Letzteres bewirkt, daß das gewöhnliche Kochsalz leicht feucht wird, und an feuchter Luft sogar zerfließt. Ganz reines Natriumchlorid ist nicht hygroskopisch. Reines Natriumchlorid findet sich in den natürlichen Salzlagern zuweilen in großen wasserhellen Kristallen mit rechteckigen Flächen (Würfelform).

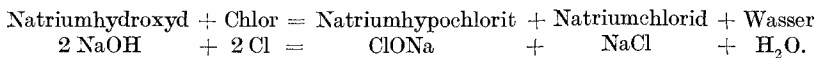
Ganz reines Natriumchlorid stellt man am bequemsten dar, indem man in filtrierte gesättigte Kochsalzlösung gasförmige Salzsäure leitet. Das in Salzsäure schwer lösliche Kochsalz fällt als feines Pulver aus und wird durch Umkristallisieren völlig rein erhalten; auch durch Eindampfen einer Lösung von reinem Natriumkarbonat in reiner Salzsäure erhält man reines Natriumchlorid.

Das reine Natriumchlorid bildet würfelige Kristalle oder ein aus solchen bestehendes trocknes, kristallinisches Pulver. Es löst sich in der dreifachen Menge Wasser mittlerer Temperatur; bemerkenswert ist es, daß heißes Wasser nicht erheblich mehr Natriumchlorid löst als kaltes. In Alkohol ist es unlöslich. Der Geschmack des Natriumchlorids ist der bekannte salzige, der uns dasselbe als ein geradezu unentbehrliches Genußmittel erscheinen läßt. Eine kleine Menge Natriumchlorid in die nichtleuchtende Flamme eingeführt, erteilt derselben eine charakteristische gelbe Färbung. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, AgCl , der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniakflüssigkeit aber löslich ist.

Prüfung. Die 5prozentige wäßrige Lösung sei neutral. (Saure Reaktion kann von freier Salzsäure, alkalische von Natriumkarbonatherrühren.) — Sie werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Kupfer, Blei, weiße Trübung = Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weiße Trübung = Strontium- oder Baryumsalze), noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen) oder durch Natriumphosphat (Magnesiumsalze) verändert. — 20 ccm der 5prozentigen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau).

Das Kochsalz ist ein für das Leben ganz unentbehrlicher Körper. Große Quantitäten werden als würzende Zugabe zu Speisen, d. h. als Genußmittel verbraucht. Die gänzliche Entziehung des Kochsalzes übt auf den tierischen Organismus einen schädigenden Einfluß aus. Tiere, welchen man lange Zeit Kochsalz vorenthalten hatte, stürzten sich, wenn es ihnen alsdann wieder gereicht wurde, mit förmlicher Gier auf dasselbe und vertilgten es in außergewöhnlichen Mengen (Salzhunger der Tiere). Übrigens wird fast die Gesamtmenge des dem Organismus zugeführten Kochsalzes durch den Urin wieder abgeschieden (s. Wasser S. 51). — In der Technik findet das Natriumchlorid ausgedehnte Verwendung, z. B. zur Gewinnung von Soda und Salzsäure und zum Aussalzen der Seifen und Farbstoffe. Für technische Zwecke wird denaturiertes Kochsalz zu niedrigerem Preise verkauft, desgleichen zum Gebrauch für Tiere. — Physiologische Kochsalzlösung enthält 0,6 Proz. Kochsalz.

Natriumhypochlorit, ClONa , *Natrium hypochlorosum*, entsteht neben Natriumchlorid durch Einleiten von Chlor in kalte verdünnte Natronlauge.



Auch durch Umsetzen von Chlorkalk mit Natriumsulfat oder Natriumkarbonat erhält man Natriumhypochlorit in wäßriger Lösung. Eine solche Lösung findet als *Liquor Natrii hypochlorosi* oder *Eau de Labarraque* Anwendung als Bleichmittel (vgl. S. 139).

Natriumbromid, NaBr , *Natrium bromatum*, Bromnatrium wird dem Bromkalium analog (s. S. 141) entweder durch Auflösen von Brom in heißer Natronlauge und Glühen des trocknen Rückstandes mit Kohle, oder durch Umsetzung einer Eisenbromürbromidlösung (Fe_3Br_8) mit Natriumkarbonat erhalten. Bei mittlerer Temperatur kristallisiert es in schiefen rhombischen Säulen mit 2 Molekeln H_2O ; aus heißen Lösungen erhält man es wasserfrei in würfeligen Kristallen. Durch Eindampfen der wäßrigen Lösung zur Trockne erhält man es als ein weißes, an trockner Luft beständiges, kristallinisches Pulver, das sich in 1,2 T. Wasser oder 5 T. Weingeist löst.

Das Natriumbromid des Arzneibuches ist das wasserfreie Salz.

Prüfung. Mittels eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, erteilt es dieser eine intensive gelbe Färbung. Durch ein blaues (Kobalt-) Glas betrachtet, soll die Flamme nur vorübergehend rotviolett erscheinen (unzulässiger Gehalt an Kaliumbromid. Die violetten Lichtstrahlen der Kaliumflamme werden von dem blauen Glase durchgelassen, die gelben der Natriumflamme aber zurückgehalten). Wird die wäßrige Lösung mit wenig Chlorwasser und etwas Chloroform geschüttelt, so färbt sich das letztere rotbraun durch das in Freiheit gesetzte Brom (Identitätsreaktion). Durch Trocknen soll das Natriumbromid höchstens 5 Proz. an Gewicht verlieren. Wird zerriebenes Natriumbromid auf einer weißen Porzellanfläche ausgebreitet und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, so soll es sich nicht sofort gelb färben (Natriumbromat; nach einiger Zeit entsteht auch bei einem ganz reinen Präparat Gelbfärbung infolge der Oxydation durch die Luft). — Natriumbromid auf feuchtes, rotes Lackmuspapier gebracht, soll dieses an den Berührungstellen nicht sofort violettblau färben (Natriumkarbonat). — Die 5prozentige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Kupfer, Blei), noch durch Baryumnitratlösung (weiße Trübung = Schwefelsäure),

noch durch verdünnte Schwefelsäure (Gelbfärbung = bromsaures Natrium, BrO_3Na , weiße Trübung = Baryumsalze, weil das Bromnatrium bisweilen auch aus Baryumbromid und Natriumsulfat dargestellt wird) verändert werden. — 20 cem der 5prozentigen, mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung sollen durch 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — Über die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Natriumjodid, NaJ , *Natrium jodatum*, Jodnatrium wird ganz analog dem Kaliumjodid (s. S. 142) dargestellt, indem man entweder Jod in heiße Natronlauge einträgt und das neben dem Natriumjodid entstandene jodsaure Natrium durch Glühen mit Kohle reduziert, oder indem man Eisenjodürjodid (Fe_3J_8) mit Natriumkarbonat umsetzt.

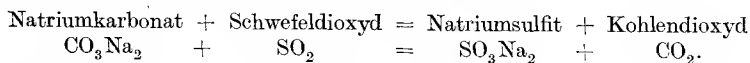
Das Natriumjodid bildet ein weißes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser und in Weingeist leicht lösliches, kristallinisches Pulver. Es soll mindestens 95 Proz. wasserfreies Salz enthalten. Beim Erhitzen am Platindraht färbt es die Flamme gelb. Die wäßrige Lösung färbt mit Chloroform und wenig Chlorwasser geschüttelt, das Chloroform violett.

Prüfung. Die durch Natriumjodid gelb gefärbte Flamme darf, durch Kobaltglas betrachtet, nur vorübergehend rot erscheinen (Spuren von Kalium).

Die Prüfung auf sonstige Verunreinigungen wird genau wie beim Kaliumjodid (S. 143) ausgeführt.

Natriumsulphydrat, NaSH , Natriumhydrosulfid und Natriumsulfid, Na_2S , Natriummonosulfid gleichen in ihren Eigenschaften den entsprechenden Kaliumverbindungen und können auch wie diese dargestellt werden.

Natriumsulfit, SO_3Na_2 , *Natrium sulfurosum*, schwefligsaures Natrium, wird durch Neutralisieren einer konzentrierten Natriumkarbonatlösung mit Schwefeldioxyd erhalten und bildet farblose Prismen, welche 7 Molekeln Kristallwasser enthalten.

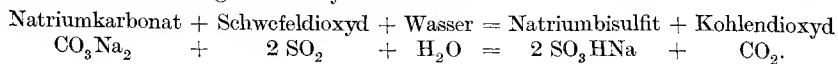


Durch Säuren wird das Natriumsulfit unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zerlegt.



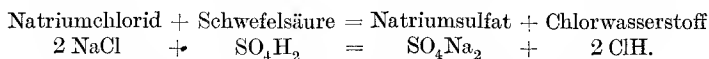
Aus diesem Grunde ist es von dem Arzneibuche als bequemer Ersatz der schwefligen Säure unter die Reagentien aufgenommen worden. — Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften wird das Salz unter dem Namen „*Präservesalz*“, „*Konservesalz*“ oder „*Meatpreserve*“ als Konservierungsmittel für gehacktes rohes Fleisch verwendet. Dieser Zusatz ist indessen auf Grund des Fleischbeschaugesetzes verboten worden. Das Salz findet unter anderem auch Anwendung in der Photographie.

Natriumbisulfit, SO_3HNa , *Natrium bisulfurosum*, saures schwefligsaures Natrium. Zur Darstellung übersättigt man eine Lösung von 1 T. kristallisiertem Natriumkarbonat in 2 T. warmem Wasser mit Schwefligsäureanhydrid.



Beim Erkalten kristallisiert das Salz in kleinen glänzenden Prismen. In den Handel gelangt es (meist in konzentrierter Lösung) unter dem Namen „Leukogen“ zum Bleichen der Wolle. Das Salz wird auch in der Photographie benützt.

Natriumsulfat, SO_4Na_2 , *Natrium sulfuricum*, schwefelsaures Natrium, Glaubersalz (*Sal mirabile Glauberi*). Dieses Salz wird im großen durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Schwefelsäure dargestellt,



und in der Großtechnik bei einigen Operationen als Zwischen- oder Nebenprodukt gewonnen, z. B. bei der Sodafabrikation nach dem *Leblanc*schen Verfahren aus Kochsalz und Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure aus Natriumnitrat und Schwefelsäure.

Kleinere Mengen eines ganz reinen Präparates kann man durch Sättigung von verdünnter reiner Schwefelsäure mit reinem Natriumkarbonat darstellen.

Läßt man eine Lösung von Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheiden sich aus ihr große, durchsichtige Prismen von der Zusammensetzung $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$ ab; es ist das im Handel gewöhnlich als Glaubersalz bezeichnete Präparat. Dieses Salz zeigt in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser ein interessantes Verhalten: Das Maximum seiner Löslichkeit in Wasser liegt nämlich bei 33° . Bei dieser Temperatur lösen 100 T. Wasser = 327 T. des 10 Molekeln H_2O enthaltenden Salzes. Unterhalb wie oberhalb dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit bedeutend ab. So lösen 100 T. Wasser bei 30° nur 200 T., bei 50° nur 263 T. dieses Salzes. Eine bei 33° gesättigte Lösung von Natriumsulfat zeigt beim Abkühlen bei ruhigem Stehen die Erscheinung der Übersättigung. Es scheiden sich keine Kristalle aus. Bringt man in dieselbe aber einen festen Körper hinein, rührt man also z. B. mit einem Glasstabe um oder trägt einen Glaubersalzkristall ein, so erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem aus kleinen Glaubersalzkriställchen bestehenden dicken Brei. — Bei 10° kristallisiert bisweilen aus solchen übersättigten Lösungen ein Salz von der Zusammensetzung $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}$.

Das von dem Arzneibuche vorgeschriebene Präparat ist das unter gewöhnlichen Verhältnissen erhaltene Salz von der Zusammensetzung $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$. Es bildet große farblose Kristalle oder ein grobes Kristallmehl von salzigem, kühlendem Geschmack, die an der Luft leicht verwittern. Beim Erwärmen schmelzen sie in ihrem Kristallwasser. 1 T. löst sich in 3 T. kaltem oder 0,3 T. Wasser von 33° oder 0,4 T. siedendem Wasser auf; in Weingeist ist das Salz unlöslich.

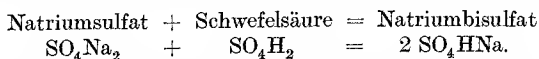
Prüfung. Eine Probe des Salzes färbt die nicht leuchtende Flamme gelb; in der wäßrigen Lösung erzeugt Baryumnitrat einen weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat; Identitätsreaktion. Wird 1 g vorher entwässertes und

zerriebenes Natriumsulfat mit 3 cem Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Laufe einer Stunde keine Rot- oder Braunfärbung eintreten (Arsen, welches aus der zur Bereitung benützten Schwefelsäure stammen könnte). — Die 5prozentige Lösung sei neutral (saure Reaktion = freie Schwefelsäure, alkalische = Natriumkarbonat) und werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Kupfer, Blei) noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung verändert (weiße Trübung = Magnesiumsalze, z. B. Bittersalz). Auf Zusatz von Silbernitratlösung soll die 5prozentige wäßrige Lösung innerhalb 5 Minuten eine Veränderung nicht erleiden (weiße Trübung = Chloride, besonders Natriumchlorid). — 20 cem der 5prozentigen Lösung sollen durch Zusatz von 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rotfärbung = Kupfer).

Da das kristallisierte Natriumsulfat an der Luft sehr leicht verwittert, d. h. sein Kristallwasser zum Teil abgibt, so ist es in gut verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Standorte, am besten im Keller aufzubewahren.

Natrium sulfuricum siccum. Gröblich zerstoßenes Natriumsulfat (von großen Kristallen herrührend, nicht von dem fein kristallisierten Glaubersalz) wird einer 25° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, bis es stark verwittert ist und dann bei 40—50° getrocknet, bis es etwa die Hälfte seines Gewichtes an Wasser verloren hat. Alsdann schlage man es durch ein Sieb. Das Präparat entspricht der Zusammensetzung $\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Die Prüfung auf Reinheit ist mit entsprechenden Mengen genau so auszuführen wie beim Natrium sulfuricum. Natrium sulfuricum siccum ist zu verwenden, wenn Natrium sulfuricum für Pulvermischungen verordnet ist.

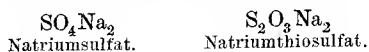
Natriumbisulfat, SO_4HNa , **Natrium bisulfuricum**, saures Natriumsulfat, wird erhalten durch Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf das neutrale Salz.



Es unterscheidet sich von dem neutralen Salz durch seine saure Reaktion. Medizinische Verwendung hat dieses Salz bisher nicht gefunden, wohl aber ist es empfohlen worden zur Abtötung von Bakterien im Trinkwasser, wozu eine geringe Menge ausreichen soll.

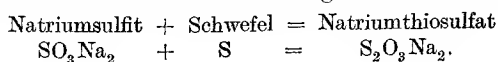
Natriumpersulfat, $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$, **Natrium persulfuricum**. Überschwefelsaures Natrium, wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat oder durch Umsetzen einer Lösung von Ammoniumpersulfat mit einer Lösung von Natriumhydrat erhalten. Farbloses, in Wasser leicht lösliches Salz.

Natriumthiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, **Natrium hyposulfit**, **Natrium thiosulfuricum** oder **subsulfurosum**, unterschwefligsaures Natrium. Dieses Salz läßt sich, wie schon Seite 81 ausgeführt wurde, auffassen entweder als Natriumsulfat, in welchem 1 Atom O durch 1 Atom S ersetzt ist, daher auch der Name Natriumthiosulfat,

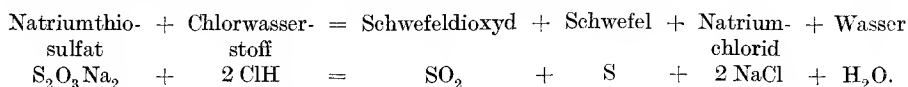


oder als schwefligsaures Natrium, zu welchem 1 Atom S addiert ist. Von dieser Auffassung leitet sich der Name unterschwefligsaures Natrium her.

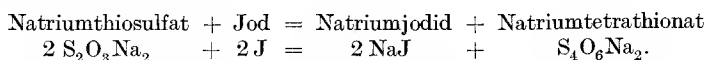
Es bildet sich durch Kochen einer Lösung von Natriumsulfit mit Schwefel.



Fabrikmäßig gewinnt man das Natriumthiosulfat durch freiwillige Oxydation der beim *Leblanc*sehen Sodaprozeß abfallenden, Calciumsulfid und Calciumoxyd enthaltenden Sodarückstände an der Luft bei Gegenwart von Natriumsalzen (Natriumkarbonat oder Natriumsulfat). Das gebildete Natriumthiosulfat wird mit Wasser ausgelaugt und zur Kristallisation gebracht. Es kristallisiert aus wäßriger Lösung mit 5 Molekeln Wasser sehr leicht in reinem Zustande und bildet säulenförmige, durchsichtige, etwas feucht anzufühlende Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind. Sie sind dem Verwittern nicht ausgesetzt. Mit Säuren behandelt gibt das Natriumthiosulfat, wie alle Salze der Thioschwefelsäure, nicht die freie Thiosehwefelsäure, sondern diese zerfällt im Momente des Entstehens in Schwefelsäureanhydrid, Schwefel und Wasser (s. S. 81).



Auf diesen Zerfall der Thioschwefelsäure sind auch die chemischen Eigenschaften des Natriumthiosulfates zurückzuführen. Es ist ein energisches Reduktionsmittel (wie SO_2) und führt z. B. die Halogene Chlor, Brom, Jod in ihre Wasserstoffverbindungen über. Besonders wichtig ist namentlich das Verhalten des Natriumthiosulfates freiem Jod gegenüber. Letzteres wird durch dasselbe unter Bildung von Natriumjodid und tetrathion-saurem Natrium gebunden.



Auf dieser Reaktion beruht die Anwendung des Natriumthiosulfates in der Jodometrie, einer Untersuchungsmethode, die wir in dem Kapitel „Maßanalyse“ näher kennen lernen werden, sowie zur Entfernung von Jodflecken von der Haut und aus Geweben etc. Als wichtig hervorzuheben ist ferner die Eigenschaft des Natriumthiosulfates, Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber aufzulösen unter Bildung löslicher Doppelsalze, z. B. $\text{S}_2\text{O}_3\text{AgNa}$.

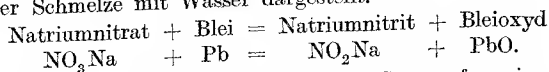
Im Arzneibuch dient das Natriumthiosulfat nur zur Darstellung des *Liquor Natrii thiosulfurici volumetrici* und des *Unguentum Kalii jodati*. In der Therapie wird es, abgesehen von der Homöopathie, kaum verwendet. Um so größer ist aber seine Anwendung in der Technik. Der Pharmazeut benützt es, um Jodflecken zu entfärben, in der Photographie dient es zum Entfernen des nicht reduzierten Chlor-, Brom- und Jodsilbers (*Fixiernatron*), in der Bleicherei wird es unter dem Namen „*Antichlor*“ benützt, um das den Geweben anhaftende Chlor vermöge seiner reduzierenden Eigenschaften durch Überführung in Natriumchlorid unschädlich zu machen.

Natriumhydrosulfid, $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, *Natrium hydrosulfurosum*, Hydroschwefeligsäures Natrium. Durch Einwirkung von Zink auf Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung entsteht Zinkhydrosulfid, $\text{S}_2\text{O}_4\text{Zn}$. Durch Umsetzen mit Natriumkarbonat erhält man das Natriumhydrosulfid, welches neuerdings in großem Maßstabe dargestellt und als außerordentlich kräftiges Reduktionsmittel in der Färberei und Zeugdruckerei verwendet wird.

Natriumnitrat, NO_3Na , *Natrium nitricum*, Natronsalpeter, Chilesalpeter, kubischer Salpeter. In Südamerika, besonders in Chile, Peru und Bolivia finden sich mächtige Lager von Natriumnitrat, die wahrscheinlich durch Zersetzung großer Mengen von Meerespflanzen entstanden sind. Hierfür spricht das Vorkommen von Jod in den Salpeterlagern. Der rohe Chilesalpeter (*Caliche*) wird bergmännisch, meist im Tagebau, gewonnen und von den beigemischten unlöslichen Stoffen (Ton etc.) durch Auflösen in Wasser und Eindampfen der geklärten Lösung befreit. Der so gewonnene rohe Chilesalpeter wird als Düngemittel und als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Salpetersäure und deren Salze verwendet. Reines Natriumnitrat erhält man aus dem rohen Chilesalpeter, indem man die Lösung mit etwas Natriumkarbonat versetzt, um Calcium- und Magnesiumverbindungen zu beseitigen und die Lösung zur Kristallisation eindampft. Durch Umkristallisieren wird das Salz weiter gereinigt. Das Natriumnitrat bildet durchsichtige, farblose Rhomboeder. 1 T. ist in 1,2 T. Wasser, auch in 50 T. Weingeist löslich. Es ist mehr als der Kalisalpeter gegen Feuchtigkeit empfindlich. Zur Fabrikation von Schießpulver ist es deshalb nicht geeignet, wohl aber dient es zur Herstellung von Sprengpulver für den Bergbau, weil Mischungen von Natriumnitrat mit Kohle und Schwefel langsamer verpuffen als solche mit Kaliumnitrat, und deshalb eine bessere Druckwirkung ausüben. Natriumnitrat ist ein heftiges Blutgift; es erzeugt im Blute Methämoglobin. Vergiftungsfälle bei Vieh, welches auf Feldern weidet, die frisch mit Chilesalpeter gedüngt sind, kommen nicht selten vor.

Prüfung. Die 5prozentige wäßrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden (Metallverbindungen, wie Arsen, Kupfer etc.). — Nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit soll weder durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch Natriumphosphat (Magnesiumverbindungen) eine Trübung entstehen. — Die 5prozentige Lösung soll weder durch Silbernitratlösung (Natriumchlorid), noch durch Baryumnitratlösung (Natriumsulfat) innerhalb 5 Minuten verändert werden. — 5 ccm derselben Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung versetzt, sollen nicht sofort blau gefärbt werden (Natriumnitrit, Natriumjodat), auch soll die wäßrige Lösung, mit wenigen Tropfen Chlorwasser versetzt und mit Chloroform geschüttelt, letzteres nicht violett färben (Natriumjodid). — 20 ccm der gleichen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rotfärbung = Kupfer).

Natriumnitrit, NO_2Na , *Natrium nitrosum*, salpetrigsaures Natrium, wird analog dem Kaliumnitrit (s. S. 145) durch Schmelzen von Natriumnitrat mit Blei und Ausziehen der Schmelze mit Wasser dargestellt.



Das Salz kommt in Form von Kristallmassen und in Stangenform in den Handel. In Wasser ist es leicht löslich unter Temperaturerniedrigung. Es findet kaum Anwendung als Arzneimittel.

In der Technik wird es in ausgedehntem Maße zur Darstellung von organischen Farbstoffen verwendet. Alle sogenannten Diazofarbstoffe werden mit Hilfe von Natriumnitrit dargestellt.

Natriumphosphat, $\text{PO}_4\text{HNa}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$, *Natrium phosphoricum*, sekundäres Natriumphosphat, phosphorsaures Natrium. Von

den drei möglichen Salzen der Phosphorsäure (s. S. 105), $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$, PO_4HNa_2 , PO_4Na_3 , hat das Arzneibuch das Dinatriumorthophosphat, PO_4HNa_2 , aufgenommen. Dasselbe ist das beständigste unter den Natriumsalzen der Phosphorsäure und kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 12 Molekeln H_2O . Kleinere Mengen können durch Neutralisieren von Natriumkarbonat mit Phosphorsäure erhalten werden. Fabrikmäßig wird das Salz aus den Knochen wie folgt dargestellt:

Knochenasche, welche im wesentlichen aus tertiärem Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, besteht, wird mit Wasser angerührt und unter Zusatz von $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Die Lösung, welche neben freier Schwefelsäure Phosphorsäure und primäres Calciumphosphat enthält,

Tertiäres Calciumphosphat + Schwefelsäure = Primäres Calciumphosphat + Calciumsulfat
 $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = (\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca} + 2\text{SO}_4\text{Ca}$

wird von dem abgeschiedenen Calciumsulfat (Gips) durch Filtration getrennt. Dann neutralisiert man in der Siedehitze das saure Filtrat mit Natriumkarbonat, wobei der Kalk als Calciumkarbonat ausfällt, während Natriumphosphat und kleine Mengen von Natriumsulfat in Lösung bleiben.

Primäres + Natrium- = Sekundäres + Calcium- + Kohlen- + Wasser
 Calciumphosphat karbonat Natriumphosphat karbonat dioxyd
 $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca} + 2\text{CO}_3\text{Na}_2 = 2\text{PO}_4\text{HNa}_2 + \text{CO}_3\text{Ca} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich zuerst das Natriumphosphat aus, welches durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt wird.

Das Natriumphosphat kristallisiert mit 12 Molekeln H_2O in großen durchsichtigen Prismen, die an der Luft leicht verwittern, und ist in der 5 bis 6fachen Menge Wasser löslich. Beim Erhitzen schmilzt es gegen 40° , verliert dann sein Kristallwasser und geht bei 300° unter Wasserabspaltung in Natriumpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, über.

Sekundäres Natriumphosphat = Natriumpyrophosphat + Wasser
 $2\text{PO}_4\text{HNa}_2 = \text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 + \text{H}_2\text{O}$

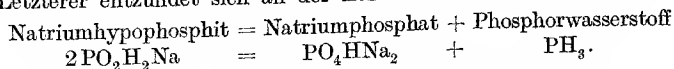
Die wäßrige Lösung des Natriumphosphates reagiert schwach alkalisch und gibt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, PO_4Ag_3 , der in Salpetersäure, sowie in Ammoniak leicht löslich ist.

Prüfung. Die 5prozentige wäßrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden (Metallverbindungen, z. B. Blei, Kupfer, ferner Arsen); mit Salpetersäure angesäuert darf sie nicht aufbrausen (Natriumkarbonat) und alsdann durch Baryumnitrat (Natriumsulfat), oder durch Silbernitrat innerhalb 3 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden (Natriumchlorid). — Wird 1 g vorher entwässertes und zerriebenes Natriumphosphat mit 3 cem Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten (Rotbraunfärbung = Arsen, aus der zur Bereitung benützten Schwefelsäure stammend).

Natriumpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, *Natrium pyrophosphoricum*, pyrophosphorsaures Natrium, entsteht durch Glühen von gewöhnlichem Natriumphosphat (s. oben). Es wird zur Bereitung des pyrophosphorsaurigen Eisenwassers benützt und zur Entfernung von Eisen-(Tinten-)Flecken aus empfindlichen Zeugstoffen empfohlen.

Natriumhypophosphit, $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$, *Natrium hypophosphorosum*, unterphosphorigsaures Natrium wird durch Umsetzen von Calciumhypophosphit mit einer Lösung von Natriumkarbonat ohne Anwendung von Wärme gewonnen. Die vom ausgeschiedenen Calciumkarbonat abfiltrierte Lösung wird im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert. Das Natriumhypophosphit kristallisiert in

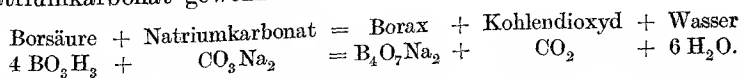
farblosen kleinen Kristallen, die 1 Molekel Kristallwasser enthalten, $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßrige Lösung wird durch Erhitzen zersetzt, indem das Natriumhypophosphit in Natriumphosphat und Phosphorwasserstoff zerfällt. Letzterer entzündet sich an der Luft von selbst.



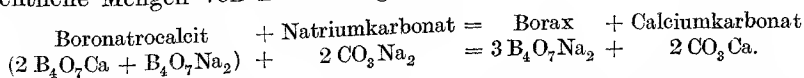
Natriumsulfantimoniat, SbS_4Na_3 , sulfantimonsaures Natrium, *Schlippe'sches Salz*, s. Stibium sulfuratum aurantiacum S. 122.

Natriumpyroantimoniat s. S. 121 und qualitative Analyse.

Natriumpyroborat, Natriumtetraborat, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, **Borax**, *Natrium boracicum* oder *Natrium biboracicum*. In Asien, Nord- und Südamerika kommt Borax gelöst im Wasser einiger Seen (Boraxseen) vor, sowie auch als feste Ablagerung. Der natürliche Borax wird als „Tinkal“ bezeichnet. Der Borax wird entweder durch Reinigung des Naturproduktes oder meist durch Sättigen der toskanischen Borsäure mit Natriumkarbonat gewonnen.



Auch durch Behandlung von Boronatrocalcit mit Soda werden beträchtliche Mengen von Borax dargestellt.



Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert der Borax mit 10 Molekeln H_2O in großen, durchsichtigen, monoklinen Säulen, welche an der Luft etwas verwittern. Durch mehrfaches Umkristallisieren kann er von den ihm anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. 1 T. ist in etwa 17 T. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 0,5 T. siedenden Wassers löslich. In Glycerin löst er sich reichlich, in Alkohol dagegen ist er unlöslich.

Die wäßrige Lösung schmeckt laugenhaft und bläut rotes Lackmuspapier. Der Borax färbt die Weingeistflamme an und für sich nicht grün, die Färbung tritt aber hervor, sobald man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure die Borsäure in Freiheit setzt. Auf der Öse eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, bläut er sich stark auf und färbt die Flamme intensiv gelb (Natriumflamme), schließlich schmilzt er zu einem farblosen Gase (Boraxperle), welches von vielen Metalloxyden charakteristisch gefärbt wird, z. B. von CuO blau, Cr_2O_3 grün, CoO blau, MnO violett. Man macht hiervon vielfach Gebrauch in der qualitativen Analyse.

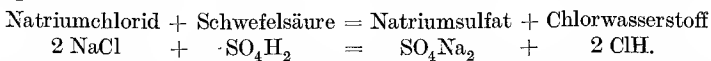
Prüfung. Die 2prozentige wäßrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Dunkelfärbung = Kupfer oder Blei), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumsalze) verändert werden. Beim Ansäuern mit Salpetersäure soll sie nicht aufbrausen (kohlensaure Salze, z. B. Soda), und diese Lösung darf auf Zusatz von Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Silbernitrat (Chlor) nicht mehr als opalisierend getrübt werden, also nur geringe Mengen dieser Verunreinigungen enthalten. 50 ccm der gleichen wäßrigen Lösung sollen nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Natriumkarbonat, CO_3Na_2 , *Natrium carbonicum* kohlensaures Natrium, Soda. Dieses wichtige Salz kommt vielfach, z. B. in einigen Mineralwassern, natürlich vor. In manchen Gegenden, z. B. in Ungarn und Ägypten, wittert es stellenweise aus dem Erdboden aus; es findet sich ferner in den sogenannten Natronseen Ägyptens; außerdem ist es in der Asche sämtlicher am Meeresstrande und im Meere wachsenden Pflanzen, namentlich in den zu der Gattung *Salsola* und *Salicornia* gehörenden Arten enthalten. (Die Binnenlandgewächse enthalten meist Kaliumverbindungen.) Aus der Asche dieser Strandpflanzen, welche an der Küste der Normandie V a r e c h, in Spanien B a r i l l a, in England K e l p heißt, wurde bis zum Jahre 1793 die Soda im wesentlichen durch einen Auslaugungsprozeß gewonnen. Die Menge Soda jedoch, welche so produziert und konsumiert wurde, war, wie leicht begreiflich, des beschränkten Rohmaterials wegen eine verhältnismäßig geringe, und in allen Fällen, wo es irgend anging, wurde statt der Soda die damals wohlfeilere Pottasche in Anwendung gezogen, z. B. bei der Fabrikation der Seife und des Glases. — Während der ersten französischen Revolution trat in dem holzarmen Frankreich infolge stockender Zufuhr vom Auslande ein fühlbarer Mangel an Pottasche ein; die französische Regierung erließ daher einen Aufruf an die französischen Chemiker, zu versuchen, Soda auf künstliche Weise aus leicht beschaffbarem Material darzustellen, um Frankreich so vom Auslande unabhängig zu machen.

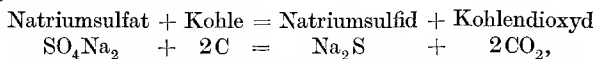
Schon im Jahre 1794 wurde der seitens der Regierung hierzu eingesetzten Kommission unter anderen von einem Sodafabrikanten *Leblanc* ein Verfahren zur Darstellung von Soda aus Kochsalz vorgelegt, welches sich als zweckmäßig erwies und bald allgemeine Annahme erlangte. *Leblanc* selbst endete schließlich in einem Armenhause, wo er, wahnsinnig geworden, sich selbst entleibte.

Die Gewinnung von Soda geschieht im großen meist nach den Verfahren von *Leblanc* oder *Solvay*, sowie auf elektrolytischem Wege, kleine Mengen werden auch aus Kryolith gewonnen und noch geringere Mengen aus der Asche von Seepflanzen.

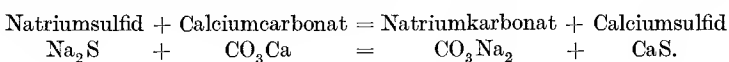
1. *Leblancsoda*. Als Ausgangsstoff dient das Steinsalz, Natriumchlorid, welches zuerst durch Erhitzen mit Schwefelsäure in besonderen Öfen, den sogenannten Sulfatöfen, in Natriumsulfat verwandelt wird, wobei man Salzsäure als Nebenprodukt erhält.



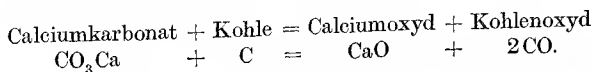
Das trockene Natriumsulfat wird alsdann mit Kohle und Calciumkarbonat (Kreide, Kalkstein) gemengt und in Flammöfen geschmolzen, wobei folgende zwei Reaktionen stattfinden: Die Kohle reduziert das Natriumsulfat zu Natriumsulfid, indem sie selbst zu Kohlendioxyd verbrennt,



und das so gebildete Natriumsulfid setzt sich mit dem vorhandenen Calciumkarbonat zu Calciumsulfid und Natriumkarbonat um.



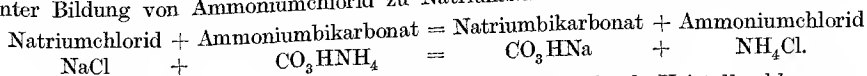
Zugleich bildet sich aus dem Calciumkarbonat durch Einwirkung der Kohle etwas Calciumoxyd.



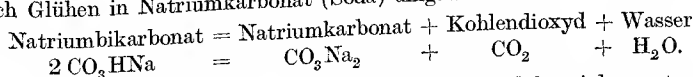
Die aus den Öfen kommende „Sodaschmelze“ besteht im wesentlichen aus Soda und einem unlöslichen Gemisch von Calciumsulfid mit Calciumoxyd, außerdem enthält sie noch geringe Mengen anderer Salze. Die Schmelze wird nun zerkleinert und mit sie noch kaltem Wasser ausgelaugt. (Bei Anwendung von warmem Wasser bilden sich durch Wechselwirkung des Calciumoxydes und Natriumkarbonates nicht unbedeutende Mengen Ätznatron.) Dabei wird nur das Natriumkarbonat gelöst, während das in Wasser unlösliche Calciumoxyd und Calciumsulfid — der Sodarückstand — zurückbleibt. Die aus der Lösung durch Eindampfen gewonnene Soda wird, um Transportkosten zu sparen (kristallisierte Soda enthält 63 Proz. Wasser), meist durch Erhitzen vom Wasser befreit und kommt als calcinierte Soda in den Handel. Die Kristallsoda des Handels wird dann aus der calcinierten Soda in besonderen Fabriken (häufig in Seifenfabriken) durch Auflösen in Wasser und Auskristallisieren gewonnen.

Als Nebenprodukte werden bei dem *Leblancschen* Sodaprozeß außer der Salzsäure thioschwefelsäure (unterschwefligsaure) Salze gewonnen, welche sich durch freiwillige Oxydation des Sodarückstandes an der Luft bilden (s. S. 158). In einigen Fabriken gewinnt man auch freien Schwefel aus den Sodarückständen.

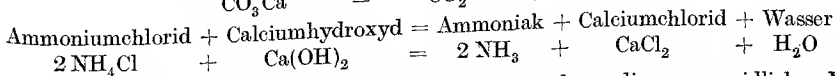
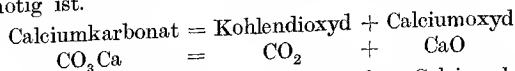
2. Ammoniak soda. Seit 1873 werden große Mengen Soda nach dem *Ammoniak soda* verfahren von *Solvay* dargestellt. Dieses beruht darauf, daß eine konzentrierte Natriumchloridlösung sich mit Ammoniumbikarbonat bei gesteigertem Druck unter Bildung von Ammoniumchlorid zu Natriumbikarbonat umsetzt.



Das in Wasser schwer lösliche Natriumbikarbonat fällt als Kristallmehl aus und wird durch Glühen in Natriumkarbonat (Soda) umgewandelt.

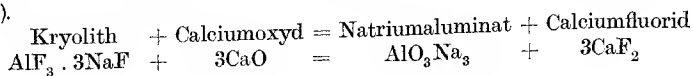


Man leitet in eine gesättigte Lösung von Natriumchlorid zuerst gasförmiges Ammoniak ein und dann unter Druck Kohlendioxyd. Das ausfallende Ammoniumbikarbonat wird auf Soda verarbeitet und aus der Lösung, welche das Ammoniumchlorid enthält, gewinnt man durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd wieder Ammoniak. Das Kohlendioxyd erhält man durch Glühen von Kalkstein, wobei man gleichzeitig den Ätzkalk gewinnt, der zur Wiedergewinnung des Ammoniaks nötig ist.

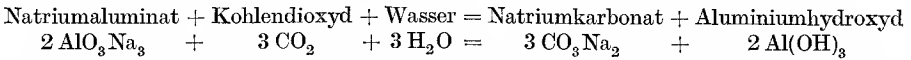


Da das Ammoniak immer wiedergewonnen wird und nur die unvermeidlichen Verluste ergänzt werden müssen, sind die Ausgangsmaterialien für die Ammoniak soda nur Natriumchlorid und Calciumkarbonat (Kalkstein), als Endprodukt erhält man Natriumkarbonat (Soda) und Calciumchlorid.

3. Kryolithsoda. Nicht unbedeutende Mengen Soda werden auch noch aus dem *Kryolith*, einem auf Grönland in mächtigen Lagern vorkommenden, aus Fluoraluminium und Fluornatrium, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, bestehenden Mineral gewonnen. Der gemahlene Kryolith wird mit Ätzkalk geglüht. Es bilden sich hierbei unlösliches Calciumfluorid und leichtlösliches Aluminiumoxydnatrium (*Natriumaluminat*).



Beim Auslaugen mit Wasser geht das Natriumaluminat in Lösung, während das Calciumfluorid zurückbleibt. In die Lösung wird Kohlendioxyd eingeleitet, das durch Glühen von Kalkstein (CO_3Ca) erhalten wird. (Hierbei erhält man auch den nötigen Ätzkalk.) Durch das Kohlendioxyd wird das Natriumaluminat zerlegt. Es scheidet sich Aluminiumhydroxyd aus und aus der Lösung gewinnt man durch Eindampfen das Natriumkarbonat.



Als Ausgangsmaterialien dienen also Kryolith und Kalkstein und man erhält Natriumkarbonat, Calciumfluorid und Aluminiumhydroxyd.

4. **Elektrolytische Soda.** Soda wird auch dadurch gewonnen, daß man Lösungen von Kochsalz der Elektrolyse unterwirft und die hierbei erhaltene Natronlauge mit Kohlensäure sättigt.

Durch wiederholtes Umkristallisieren des Rohproduktes wird das reine Natriumkarbonat gewonnen. Es kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Molekeln Wasser ($\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$) in großen farblosen, durchsichtigen Kristallen, die an der Luft leicht verwittern. 1 T. löst sich in 1,6 T. kaltem oder 0,2 T. siedendem Wasser, in Alkohol ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung schmeckt salzig bitter, laugenhaft und reagiert stark alkalisch; auf Zusatz von Säuren zu derselben entweicht Kohlendioxyd unter Aufbrausen.

Prüfung. Das reine kristallisierte Natriumkarbonat soll 37 Proz., die berechnete Menge wasserfreies Natriumkarbonat, CO_3Na_2 , enthalten. — Die 5prozentige wäßrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Kupfer, Blei, Eisen), oder nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff (Kupfer und Blei braun, Zink weiß), oder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) nicht verändert werden. — Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf auf Zusatz von Silbernitrat nach Verlauf von 10 Minuten nur schwach opaleszieren (Chloride). — Mit Natronlauge erwärmt, soll das Salz Ammoniakgeruch nicht entwickeln (ammoniakhaltige Soda, aus dem Ammoniakverfahren herstammend). Über die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Natrium carbonicum siccum, entwässertes Natriumkarbonat. Reines kristallisiertes Natriumkarbonat wird einer Temperatur von nicht über 25° ausgesetzt, bis es oberflächlich verwittert ist. Dann läßt man es bei 40 — 50° stehen, bis es die Hälfte seines Gewichtes an Wasser verloren hat, und schlägt das erhaltene Pulver durch ein Sieb. Das Präparat besitzt die ungefähre Zusammensetzung $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Es zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an und ist daher wohl verschlossen aufzubewahren. Dieses Präparat ist zu verwenden, wenn Natrium carbonicum zu Pulvermischungen verordnet ist.

Natrium carbonicum crudum, Soda, ist dem reinen Präparat sehr ähnlich, kommt aber meist in bedeutend größeren Kristallen als dieses in den Handel. Es soll mindestens 32 Proz. wasserfreies Natriumkarbonat, CO_3Na_2 , enthalten. Im übrigen hat es dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende reine Natriumkarbonat, ist aber durch wechselnde Mengen von Natriumchlorid, Natriumsulfat, Eisenverbindungen, bisweilen auch durch Arsen verunreinigt.

Natriumbikarbonat, CO_3HNa , *Natrium bicarbonicum*, primäres Natriumkarbonat, saures kohlensaures oder doppeltkohlen-saures Natron.

$$\text{Natriumkarbonat} + \text{Kohlendioxyd} + \text{Wasser} = \text{Natriumbikarbonat}$$

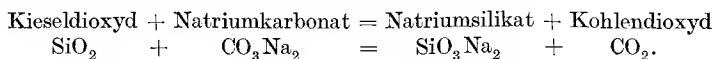
$$\text{CO}_2\text{Na}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_3\text{HNa.}$$

Es bildet weiße, luftbeständige kristallinische Massen, bezw. Krusten von schwach alkalischem Geschmack und ist in der 12fachen Menge Wasser löslich; in Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser in Natriumkarbonat. Auch in wäßriger Lösung gibt es beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht in Natriumsesquikarbonat (anderthalbfach kohlensaures Natrium, s. S. 166) über. Daraus ergibt sich die Regel, daß Lösungen von Natriumbikarbonat stets auf kaltem Wege zu bereiten sind. Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß zur Darstellung des Pulvers stets die lufttrockenen Kristalle zu verwenden sind; künstliche Erwärmung des Natriumbikarbonates ist zu vermeiden, weil sie Verluste an Kohlensäure zur Folge hat.

Prüfung. Eine kleine Probe, in eine nichtleuchtende Flamme eingeführt, soll dieser gelbe Färbung erteilen. Durch ein Kobaltglas betrachtet soll die Flamme höchstens vorübergehend rötlich gefärbt erscheinen (**Kaliumverbindungen**). — 1 g Natriumbikarbonat, im Probierrohre erhitzt, soll Ammoniakgeruch nicht entwickeln (etwa gegenwärtiges Ammoniak würde zeigen, daß das Präparat nach dem *Solvayschen* Verfahren hergestellt wurde, s. S. 163). — 100 T. des zuvor über Schwefelsäure getrockneten Salzes sollen nach dem Glühen nicht mehr als 63,8 T. Rückstand hinterlassen. Größere Verunreinigungen mit fremden Salzen, wie Natriumchlorid, -sulfat, (-auch -karbonat) — Die wäßrige, mit Essigsäure übersättigte Lösung des Natriumbikarbonates (1 = 50) soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (Braunfärbung = Blei oder Kupfer; weiße Trübung = Zink) und durch Baryumnitratfärbung = Blei oder Kupfer; weiße Trübung = Zink) und durch Baryumnitratlösung = Blei oder Kupfer; weiße Trübung = Zink) und durch Baryumnitratlösung nach 2 Minuten höchstens schwach opalisierend getrübt werden (Natriumsulfat). — Die mit überschüssiger Salpetersäure hergestellte Lösung (1 = 50) soll klar sein, auf Zusatz von Silbernitratlösung nach 10 Minuten nicht mehr als eine weißliche Opaleszenz zeigen (Chloride); durch Eisenchloridlösung soll sie nicht rot gefärbt werden (Rhodanverbindungen). — Die bei 15° unter Vermeidung starken Schüttelns erhaltene Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 cem Wasser soll auf Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht sofort gerötet werden; jedenfalls soll eine entstehende schwache Rötung auf Zusatz von 0,2 cem Normalsalzsäure verschwinden (Natriumbikarbonat rötet Phenolphthalein nicht, Natriumkarbonat rötet es). 1 Proz. CO₂/Na₂O ist gestattet.

Natrium bicarbonicum anglicum, Bullrichs Salz. Unter diesem Namen kommt ein Präparat in den Handel, das die Proben des Arzneibuches niemals aushält, gleichwohl aber in vielen Apotheken vorrätig gehalten werden muß. Man gewinnt es, indem man in Gäräumen von Brennereien oder Brauereien etc. Gemische von trockener und kristallisierter Soda, in dünnen Schichten ausgebreitet, aufstellt. Die bei dem Gärungsprozeß sich entwickelnde Kohlensäure wird von dem Natriumkarbonat aufgenommen und verwandelt dieses allmählich in anderthalbfach kohlensaures Natrium der Zusammensetzung $C_3O_3Na_4 + 3H_2O$, d. h. eine Verbindung von Natriumbikarbonat mit Natriumkarbonat $2CO_3HNa + CO_3Na_2 + 2H_2O$; auch kommt nach dem *Solvayschen* Verfahren durch Umsetzung von Ammoniumbikarbonat mit Kochsalz dargestelltes Natriumsesquikarbonat unter obigem Namen in den Handel. — Das englische Natriumbikarbonat ist durch Kochsalz, Ammoniaksalze, Natriumkarbonat und Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, bisweilen auch durch Arsen mehr oder weniger verunreinigt, daher vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Dagegen kann es für die Veterinärpraxis und für technische Zwecke verwendet werden.

Natriumsilikat, SiO_3Na_2 , kiesel saures Natrium. Das der angegebenen Formel entsprechende Salz wird erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Molekeln Kieselsäure und Natriumkarbonat:



Es ist in Wasser löslich und reagiert stark alkalisch.

Liquor Natrii silicici, Natronwasserglas. Das Präparat des Arzneibuches wird erhalten durch Schmelzen von 1 Molekel Natriumkarbonat mit 4 Molekeln Kieselsäure, worauf der entstehende Glasfluß in Wasser gelöst wird. Es ist Natriumtetrasilikat und entspricht der Formel $SiO_3Na_2 + 3SiO_2$. Die Lösung des Arzneibuches hat ein spezifisches Gewicht von 1,3—1,4 und enthält 33 Proz. des angegebenen Salzes gelöst. Eine klare, farblose oder gebliche Flüssigkeit von alkalischer Reaktion. Auf Zusatz von Säuren wird sie gallertartig durch Ausscheidung von Kieselsäurehydrat, SiO_3H_2 .

Prüfung. 1 cem Wasserglaslösung, mit 10 cem Wasser vermisch und mit Salzsäure angesäuert, soll nicht aufbrausen (Natriumkarbonat) und auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle). — Verreibt man gleiche Teile Wasserglaslösung und Spiritus, so soll sich ein körniges, nicht aber ein breiiges oder schmieriges Salz abscheiden (Natriummono- und -disilikat, welche stärker alkalisch sind als das Tetrasilikat), und die abfiltrierte Flüssigkeit soll Lackmuspapier nicht blau färben (Natriumhydroxyd).

Reaktionen auf Natriumverbindungen.

Alle Natriumverbindungen färben, am Platindraht in eine nichtleuchtende Flamme gebracht, dieselbe intensiv gelb. — Konzentrierte neutrale Lösungen von Natriumsalzen geben mit einer Lösung von saurem pyrantimonsaurem Kalium einen voluminösen weißen Niederschlag von saurem pyrantimonsaurem Natrium, $Sb_2O_7H_2Na_2 + 6H_2O$.

Lithium.

Lithium. Li = 7,03.

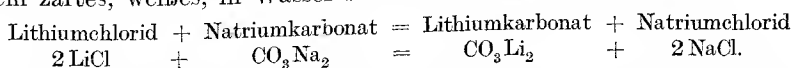
Das Lithium ist in der Natur ziemlich verbreitet, kommt aber überall nur in geringen Mengen vor. Es findet sich im Petalit, Lepidolith,

Lithionglimmer, ferner in einigen Mineralquellen, z. B. denen von Weilbach, Aßmannshausen, Salzbrunn u. s. w., auch in der Tabaksasche und in der Asche der Runkelrüben. Entdeckt wurde es 1817 von *Arfvedson* im Petalit.

Das **metallische Lithium** wird aus dem Lithiumchlorid durch Elektrolyse gewonnen. Es ist ein silberweißes Metall, das durch Sauerstoff ebenso wie Kalium und Natrium sehr leicht oxydiert wird und daher unter Petroleum aufbewahrt wird. Es zer setzt das Wasser in ähnlicher Weise wie Kalium und Natrium. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,59; es ist das leichteste unter den Metallen. Beim Erhitzen verbrennt es mit intensiv weißem Licht (die Lithiumsalze färben die Flamme karmesinrot!) zu Lithiumoxyd Li_2O .

Von den Salzen des Lithiums sind von Wichtigkeit das **Lithiumkarbonat** und **Lithiumphosphat**.

Lithiumkarbonat, CO_3Li_2 , ***Lithium carbonicum***, wird durch Fällcn konzentrierter Lithiumsalzlösungen (Lithiumchlorid) mit Natriumkarbonat als ein zartes, weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten.



In kohlensäurehaltigem Wasser ist es ziemlich gut löslich. Man verordnet es daher in der Therapie zweckmäßig in kohlensäurehaltigem (Selters- oder Soda-)Wasser gelöst. Seine medizinische Anwendung verdankt dieses Präparat der Eigenschaft, Harnsäure zu lösen. Es gilt deshalb als Spezifikum bei Gicht.

Prüfung. Die mit Hilfe von Salpetersäure bereitete wäßrige Lösung (1 = 50) darf durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt (Chloride) und weder durch Baryumnitrat (weiße Trübung = Sulfate), noch nach Übersättigung mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Eisen) oder durch Ammoniumoxalatlösung (weiße Trübung = Calciumsalze) verändert werden. — 0,2 g Lithiumkarbonat, in 1 cem Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft, sollen einen in 3 cem Weingeist klar löslichen Rückstand geben. (Das gebildete Lithiumchlorid ist in Weingeist löslich, Kaliumchlorid und Natriumchlorid würden unlöslich sein.) — Über die maßanalytische Bestimmung s. Maßanalyse.

Lithiumphosphat, PO_4Li_3 , wird durch Fällcn von konzentrierten Lithiumsalzlösungen mit Natriumphosphat als weißes, schwer lösliches Pulver erhalten. Es dient zur analytischen Erkennung der Lithiumverbindungen.

Reaktionen auf Lithiumverbindungen.

Alle Lithiumverbindungen färben, am Platindraht in die nichtleuchtende Flamme gebracht, dieselbe intensiv karmesinrot. Das Spektrum des Lithiums zeigt zwei charakteristische Linien, eine rote und eine schwächere, orange. Mit Hilfe eines kleineren Spektralapparates ist das Lithium sehr leicht zu erkennen.

Caesium und Rubidium.

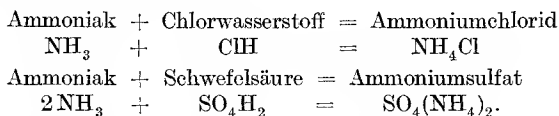
Caesium, Cs = 132,9. *Rubidium*, Rb = 85,5.

Diese beiden dem Kalium und Natrium sehr ähnlichen Metalle wurden 1860 und 1861 von *Bunsen* und *Kirchhoff* durch die Spektralanalyse entdeckt. Das **Caesium**

ist mit dem Rubidium zusammen ein Begleiter des Kaliums, es findet sich zwar sehr verbreitet, aber nur in sehr geringer Menge. Die Salze des Caesiums gleichen denen des Kaliums, haben für uns aber keine praktische Bedeutung. Das *Rubidium* findet sich in der Natur nicht gerade in großer Menge, aber doch nicht so selten wie das Caesium. Der *Carnallit* der mitteldeutschen Kalisalzlager enthält etwa 0,025 Proz. Rubidium als Rubidiumchlorid. Da im Jahre mehr als 2 Millionen Tonnen *Carnallit* gefördert werden, so könnte man daran jährlich 4—500 000 kg Rubidium gewinnen. Mit den als Düngemittel verwendeten Kalisalzen gelangt das Rubidium in den Ackerboden. Deshalb enthält die Asche vieler Pflanzen, besonders der Zuckerrüben, auch Rubidium. Zur Gewinnung von Rubidiumverbindungen dienen die Mutterlaugen der *Carnallit*-Verarbeitung. Aus dieser gewinnt man zuerst schwer löslichen *Rubidialaun* (s. Alaune), aus dem dann die übrigen Salze dargestellt werden. Arzneiliche Verwendung findet in beschränktem Maße das Rubidiumjodid, *RbJ*, *Rubidium jodatum* und Rubidiumbromid, *RbBr*, *Rubidium bromatum*. Diese Salze sind in ihren Eigenschaften den entsprechenden Kaliumverbindungen ähnlich.

Ammoniumverbindungen.

Als *Ammoniumverbindungen* bezeichnen wir eine Reihe salzartiger Stoffe, welche durch Vereinigung von *Ammoniak*, NH_3 , mit Säuren entstehen, und welche den Salzen der Alkalimetalle in vielen Beziehungen sehr ähnlich sind, z. B.



In diesen Salzen ist an Stelle von Wasserstoffatomen der Säuren der einwertige Atomkomplex NH_4 getreten, wie in den Alkalisalzen die Wasserstoffatome, z. B. durch Kaliumatome ersetzt sind.

Wir bezeichnen den Atomkomplex NH_4 , ein *Radikal*, mit dem Namen *Ammonium*. Das Ammonium ist in freiem Zustande nicht existenzfähig. Man hat eine Verbindung desselben mit Quecksilber, *Ammoniumamalgam* dargestellt, welches aber wenig beständig ist und bald in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt.

In einer wäßrigen Lösung von Ammoniak, im *Liquor Ammonii caustici*, kann man die Existenz von *Ammoniumhydroxyd*, $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ annehmen, welches dem Kaliumhydroxyd entsprechen würde.

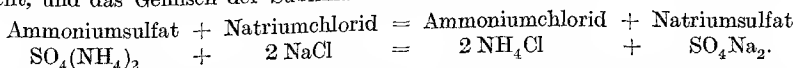
Ammoniumchlorid, NH_4Cl , *Ammonium chloratum*, *Salmiak*, *Chlorammonium*. Dieses Salz findet sich in manchen vulkanischen Höhlungen und Spalten. In kleinen Mengen ist es im Meerwasser und in manchen Salzablagerungen, die durch Verdunsten von Meerwasser entstanden sind, enthalten. Der Name *Salmiak* ist wahrscheinlich entstanden durch eine Verwechslung mit Steinsalz, welches in der Libyschen Wüste in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon gefunden wurde und im Altertum als *Sal ammoniacum* bezeichnet wurde. Infolge dieser

Verwechslung bezeichnete man im Altertum die beim Verbrennen von Kamelmist, der in den holzarmen Wüsten auch heute noch als Feuerungsmaterial dient, entstehenden salzartigen Sublimate, die sich in den Rauchfängen ansetzten, ebenfalls als *Sal Ammoniacum*, woraus dann das Wort *Salmiak* zusammengezogen ist.

Dargestellt wird der Salmiak heute fast ausschließlich aus dem Ammoniak, welches bei der Leuchtgasfabrikation oder bei der Koksgewinnung als Nebenprodukt erhalten wird.

Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, welche etwa 1 Proz. Stickstoff enthalten, entstehen neben dem Leuchtgase verschiedene andere Gase, unter ihnen auch Ammoniak, welche, schon um ein gutes Leuchtgas zu erhalten, entfernt werden müssen. Außerdem aber ist die Gewinnung des Ammoniaks als Nebenprodukt vom ökonomischen Standpunkt aus geboten. Sie geschieht in der Weise, daß man das Leuchtgas im „Skрубber“ mit Wasser wäscht, welches das Ammoniak aufnimmt. Das erhaltene *Ammoniakwasser*, welches 1,5–2 Proz. NH_3 enthält, wird hierauf mit gelöschtem Kalk destilliert, die sich verflüchtigenden Ammoniakdämpfe werden in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Durch Verdampfen der Lösung erhält man den *Rohsalmiak*, der entweder durch Kristallisation oder durch Sublimation gereinigt wird.

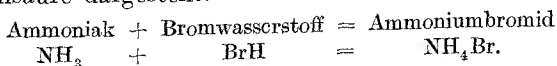
Meist stellt man zuerst Ammoniumsulfat dar, indem man die ammoniakhaltigen Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure leitet und die Lösung nachher zur Trockne verdampft. Das Ammoniumsulfat wird dann zur Gewinnung von Ammoniumchlorid mit Kochsalz gemischt, und das Gemisch der Sublimation unterworfen.



In den Handel gelangt der Salmiak entweder in Form großer Brote von strahligem Gefüge (sublimierter Salmiak) oder als ein feines Kristallmehl. Das letztere wird erhalten durch Umkristallisieren des sublimierten Salmiaks. Beide Sorten sind gleich brauchbar. 1 T. Ammoniumchlorid ist in 3 T. kaltem, oder in 1 T. siedendem Wasser löslich, in Weingeist ist es fast unlöslich. Mit ätzenden Alkalien (Natronlauge) erhitzt, gibt es wie alle Ammoniumsalze gasförmiges Ammoniak. — Die wäßrige Lösung des Ammoniumchlorids ist ursprünglich neutral; bei längerem Erhitzen aber spaltet sie Ammoniak ab, enthält alsdann freie Salzsäure und reagiert sauer.

Prüfung. Die wäßrige Lösung (1 = 20) soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, Blei, Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weiße Trübung = Blei, Baryum) verändert, oder nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Eisenchlorid gerötet werden (*Rhodanammonium*, welches dem Leuchtgase entstammt). — 20 ccm der gleichen wäßrigen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — 1 g Ammoniumchlorid soll, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, einen weißen, bei höherer Temperatur flüchtigen Rückstand geben (aus dem Teer stammende Basen, z. B. Anilin u. dgl. würden hierbei gelbe Färbung verursachen. Ein glühbeständiger Rückstand würde aus Mineralsubstanzen bestehen).

Ammoniumbromid, NH_4Br , *Ammonium bromatum*, Bromammonium. Es wird am einfachsten durch Sättigen von Ammoniak mit wäßriger Bromwasserstoffsäure dargestellt.



Es ist ein weißes, in Wasser leicht lösliches, in Weingeist fast unlösliches Pulver, welches beim Glühen ohne Rückstand flüchtig ist. Auf Zusatz von Chlorwasser und Chloroform zur Lösung des Salzes wird das in Freiheit gesetzte Brom von dem Chloroform mit rotbrauner Farbe gelöst. Mit Natronlauge erhitzt, tritt Geruch nach Ammoniak ein. Die Lösung des Ammoniumbromids ist neutral.

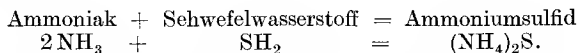
Prüfung. Wird eine kleine Menge des gepulverten Präparates auf einer weißen Porzellanunterlage ausgebreitet, so soll auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort Gelbfärbung sich zeigen (*Ammoniumbromat*; nach einiger Zeit färbt sich auch ein reines Präparat gelb). — Die wäßrige Lösung (1 = 20) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (*Metalle*), noch durch Baryumnitratlösung (*Schwefelsäure*), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weiße Trübung = *Baryumsalze*, weil das Präparat bisweilen aus Baryumbromid und Ammoniumsulfat hergestellt wird) verändert. — 20 ccm der wäßrigen 5prozentigen Lösung sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (*Eisen* durch Bildung von Berlinerblau).

Schließlich läßt das Arzneibuch die Reinheit des Präparates durch Titration mit Silbernitrat ermitteln. — 0,3 g des getrockneten Salzes sollen nicht mehr als 30,9 ccm Zehntelnormalsilbernitratlösung verbrauchen. (Mehrverbrauch = *Ammoniumchlorid*, s. Maßanalyse.)

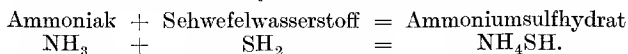
Ammoniumjodid, NH_4J , *Ammonium jodatum*, *Jod ammonium*, erhält man durch Neutralisation von Ammoniak mit wäßriger Jodwasserstoffsäure und nachheriges Eindampfen. Es gleicht dem Ammoniumbromid, zersetzt sich aber leicht unter Abscheidung von freiem Jod, welches das Salz gelb färbt.

***Ammonium chloratum ferratum*,** durch Eindampfen von 32 T. Ammoniumchlorid mit 9 T. Liquor Ferri sesquichlorati dargestellt, besitzt nicht den Charakter einer chemischen Verbindung, sondern ist ein galenisches Präparat. Der Gehalt an Eisen soll ea. 2,5 Proz. betragen (s. Maßanalyse).

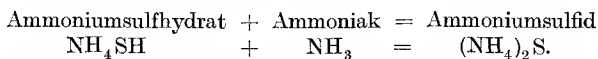
Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, *Ammonium sulfuratum*, farbloses Schwefelammonium. Man gewinnt es, indem man Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit einleitet, bis eine Magnesiumsulfatlösung nicht mehr gefällt wird.



Leitet man Schwefelwasserstoff im Überschuß ein, so entsteht das gleichfalls farblose *Ammoniumsulfhydrat*, NH_4SH .



Fügt man dann zu der Flüssigkeit die gleiche Menge Ammoniakflüssigkeit, so entsteht wieder Ammoniumsulfid

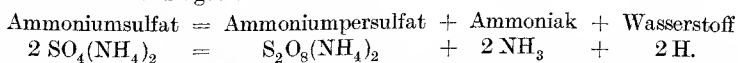


Die Lösung des Ammoniumsulfids ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft unter Bildung von Ammoniumpolysulfid allmählich gelb färbt. Das Schwefelammonium ist ein vielgebrauchtes, wichtiges Reagens.

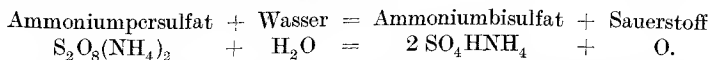
Ammoniumdisulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, gelbes Schwefelammonium, wird durch Auflösen berechneter Mengen von Schwefel in farblosem Ammoniumsulfid erhalten. Es entsteht aus dem letzteren auch durch bloße Einwirkung von Luft und bildet eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche als Reagens Anwendung findet.

Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, *Ammonium sulfuricum*, schwefelsaures Ammonium, wird als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation und in den Kokereien durch Einleiten der ammoniakalischen Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure gewonnen. Es ist ein bedeutender Handelsartikel und dient namentlich zur Herstellung von künstlichen Düngemitteln, sowie als Ausgangsprodukt für die Darstellung von Ammoniak und Ammoniumsalzen.

Ammoniumpersulfat, $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$, *Ammonium persulfuricum*, über-schwefelsaures Ammonium, wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat dargestellt:



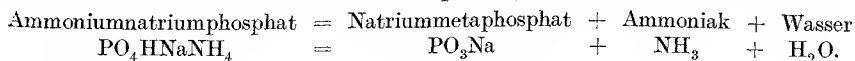
Farblose Kristalle, in Wasser leicht löslich, in trockenem Zustande selbst bei 100° beständig; in feuchtem Zustande zersetzt es sich langsam schon bei Zimmerwärme unter Abgabe von stark ozonisiertem Sauerstoff:



Reaktionen: 1. Mit einer Lösung von Anilinsulfat erwärmt, entsteht Anilinschwarz. 2. Eine mit Natriumacetat versetzte Fuchsinlösung wird gebleicht. 3. In einer Lösung von Mangansulfat entsteht Ausscheidung von Mangansuperoxyd. 4. Aus einer Lösung von Kaliumkarbonat wird ein kristallinischer Niederschlag von Kaliumpersulfat gefällt. (Vgl. Überschwefelsäure S. 81.)

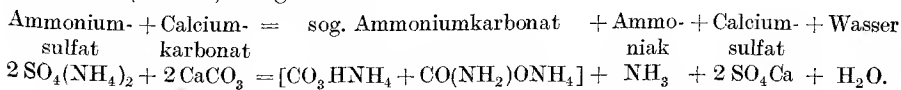
Die 0,5–2prozentige Lösung ist zu Mundwässern und zur Konservierung von Nahrungsmitteln empfohlen worden.

Ammoniumnatriumphosphat, $\text{PO}_4\text{HNaNH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$, Phosphorsalz, *Natrium-Ammonium phosphoricum*. Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man Phosphorsäure mit Ammoniakflüssigkeit sättigt und in der Flüssigkeit die berechnete Menge Natriumphosphat auflöst. Es bildet farblose Kristalle, die beim Erhitzen unter Entweichen von Ammoniak und Wasser Natriummetaphosphat geben.



Es findet in der Analyse vielfach Anwendung (siehe qualitative Analyse: Phosphorsalzperle).

Ammoniumkarbonat, *Ammonium carbonicum*. Dieses Salz wird durch Sublimation eines Gemisches von Ammoniumsulfat mit Calciumkarbonat (Kreide) dargestellt.



Es bildet durchscheinende weiße Massen von strahligem Gefüge, die stark nach Ammoniak riechen, und ist seiner chemischen Zusammensetzung nach eine Verbindung von saurem Ammoniumkarbonat, $\text{CO}_3\text{H}\text{NH}_4$, mit karbaminsaurem Ammonium, $\text{NH}_2\text{COONH}_4$. (Karbaminsäure:

s. organische Chemie.) Es wird auch als *Ammoniums sesquikarbonat* bezeichnet. Beim Liegen an der Luft oder bei mangelhafter Aufbewahrung verflüchtigt sich das karbaminsaure Ammon vollständig; es bleibt ein aus saurem Ammoniumkarbonat bestehendes lockeres Pulver zurück, welches kaum mehr nach Ammoniak riecht, in Wasser weniger löslich und auch viel schwicriger flüchtig ist als das ursprünglich vorhanden gewesene Ammoniums sesquikarbonat.

Prüfung. Es soll sich in der fünffachen Menge (kalten) Wassers langsam, aber vollkommen lösen. (Bezieht sich auf zu hohen Gehalt an saurem Ammoniumkarbonat, welches erst in der 7—8fachen Menge Wassers löslich ist.) — Die 5prozentige, mit Essigsäure übersättigte, wäßrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden (Metalle, z. B. Kupfer, Blei), noch auf Zusatz von Baryumnitrat getrübt werden (Verunreinigung durch Ammoniumsulfat), noch durch Zusatz von Ammoniumoxalat verändert werden (würde Kalksalze anzeigen). — Die mit Salzsäure übersättigte 5prozentige Lösung soll durch Eisenchlorid nicht gerötet werden (Rhodanverbindungen). — Die mit Salpetersäure angesäuerte wäßrige Lösung soll auf Zusatz von Silbernitrat im Überschuß sich weder dunkel färben (würde bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Ammon geschehen), noch vor Ablauf von 2 Minuten mehr als opalisierend getrübt werden. (Diese Prüfung erstreckt sich auf einen zu hohen Gehalt von Ammoniumchlorid; Spuren dieser Verunreinigung sind zugelassen.) — 1 g Ammoniumkarbonat, mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, soll einen weißen, beim Glühen vollkommen flüchtigen Rückstand geben. (Die Prüfung fahndet, wie beim Ammoniumchlorid, auf empyreumatische und nicht flüchtige Verunreinigungen.)

Das Ammoniumkarbonat wird unter dem Namen *Hirschhornsalz* im Handverkauf zu Backzwecken gefordert. Seine Verwendung hierzu beruht darauf, daß es sich schon bei relativ niedriger Temperatur verflüchtigt und das Gebäck locker macht, „treibt“. Für diesen Zweck taugt aber nur das unverwitterte, feste Sesquikarbonat, da das pulverförmige saure Ammoniumkarbonat erst bei viel höherer Temperatur, wenn der Backprozeß beinahe beendet ist, vergast wird.

Reaktionen auf Ammoniumsalze.

Alle Ammoniumsalze entwickeln, mit ätzenden Alkalien (Natronlauge, Calciumhydroxyd, Magnesiumoxyd) erhitzt, freies Ammoniak, welches man am Geruche und daran erkennt, daß es rotes Lackmuspapier bläut und mit Salzsäuredämpfen dichte Nebel bildet. — Verdünnte Lösungen geben auf Zusatz von *Nesslerschem* Reagens (eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid mit Kali- oder Natronlauge) einen gelbroten Niederschlag bzw. eine solche Färbung (s. unter Quecksilber).

Die Metalle der alkalischen Erden.

Die Metalle der alkalischen Erden bilden eine durch natürliche Verwandtschaft eng zusammenhängende Gruppe, welche die Metalle Calcium, Strontium und Baryum umfaßt. Die freien Metalle zeigen noch eine große Verwandtschaft mit den freien Alkalimetallen. Dieselbe äußert sich in dem niedrigen spezifischen Gewicht derselben und namentlich darin, daß die freien Metalle der alkalischen Erden Wasser schon

bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen und durch Sauerstoff sehr leicht oxydiert werden. Sie werden deshalb meist wie die Alkalimetalle unter Petroleum aufbewahrt. In dickeren Stücken können sie auch an der Luft aufbewahrt werden, weil sie sich mit einer dünnen Oxyd- oder Karbonatschicht überziehen, die vor weiterer Oxydation schützt.

Anderseits zeigen die Salze der Erdalkalimetalle manche Verschiedenheiten von denen der Alkalien; sie unterscheiden sich von diesen namentlich durch die Unlöslichkeit, bezw. Schwerlöslichkeit ihrer kohlensauen, schwefelsauen und phosphorsauen Verbindungen.

Den Namen „Erdalkalimetalle“ haben die genannten drei Elemente deswegen erhalten, weil ihre Oxyde in ihrem chemischen Verhalten sich einerseits an die Oxyde der Alkalimetalle, anderseits an diejenigen der eigentlichen Erden (Bittererde $[MgO]$ und Tonerde $[Al_2O_3]$) anschließen.

In ihren Verbindungen sind die Erdalkalimetalle zweiwertig.

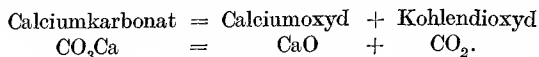
Calcium.

Calcium. Ca = 40,1.

Das Calcium ist auf der Erde sehr weit verbreitet und findet sich in Form von Calciumkarbonat, CO_3Ca , als Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalkspat, Doppelspat, Arragonit, in Form von Calciumsulfat, SO_4Ca , als Gips und Alabaster, ferner kommt es vor als Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, im Phosphorit und Apatit, und in vielen Gesteinen an Kieselsäure gebunden als Calciumsilikat. — Das tierische Knochengeriüst besteht im wesentlichen aus Calciumkarbonat und Calciumphosphat.

Das metallische Calcium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid erhalten und kommt in den Handel in Form von etwa 2—3 cm dicken Stäben, die mit einer grauweißen Oxydschicht überzogen sind. An frischen Schnittflächen ist das Metall glänzend silberweiß, oxydiert sich aber sehr rasch an der Luft. Es schmilzt bei Rotglut und verbrennt mit glänzend weißem Licht zu Calciumoxyd. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,55—1,6. Es zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur.

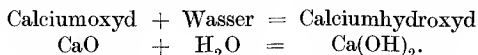
Calciumoxyd, CaO , *Calcaria usta*, Ätzkalk, gebrannter Kalk, wird durch Glühen (Brennen) von Calciumkarbonat dargestellt.



Je nachdem man zum Brennen einen mehr oder minder reinen kohlensauen Kalk verwendet, erhält man auch ein mehr oder weniger reines Präparat. Der kristallisierte Doppelspat beispielsweise gibt ein chemisch reines Calciumoxyd. Ein ebenfalls sehr reines, meist nur Spuren von Eisen enthaltendes Präparat wird durch Glühen des weißen karrarischen Marmors erhalten (*Calcaria usta e marmore*). Das durch Glühen des gewöhnlichen „Kalksteins“ erhaltene Calciumoxyd, der Ätzkalk des Handels, enthält neben Eisen noch Tonerde, Magnesia, Kalium- und Natriumverbindungen, Silikate und andere Verbindungen.

In der Technik geschieht die Darstellung des Ätzkalkes durch Brennen des Kalksteines in sogenannten Kalköfen. Diese sind bisweilen sehr primitiv, meist aber für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet und in letzterem Falle äußerlich den Hochöfen ziemlich ähnlich.

Der Ätzkalk bildet poröse, weiße bis graue Stücke, welche aus der Luft leicht Feuchtigkeit und Kohlendioxyd anziehen, daher in gut geschlossenen Gefäßen (von Blech oder Glas) aufbewahrt werden müssen. Wasser nimmt er begierig und unter starker Erwärmung auf, namentlich wenn es ihm in kleinen Quantitäten zugeführt wird. Er zerfällt dabei erst in ein staubiges Pulver (gelöschter Kalk), welches sich bei weiterer Einwirkung von Wasser in eine weiße, breiartige Masse (Kalkmilch) verwandelt. Bei dieser Operation, die man das „Löschen“ nennt, bindet das Calciumoxyd Wasser und verwandelt sich in Calciumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Man benützt den Ätzkalk wegen seiner Eigenschaft, Wasser aufzunehmen, zum Austrocknen von Vegetabilien, zum Trockenhalten gepulverter Extrakte u. s. w. In großen Mengen wird der gelöschte Kalk zur Bereitung von Mörtel und zur Herstellung von Kalksandsteinen verwendet. Das Erhärten des Mörtels und der Kalksandsteine (beides sind Mischungen von gelöschtem Kalk mit Sand, SiO_2) beruht auf der Bildung von Calciumkarbonat und Calciumsilikat. In der Pharmazie dient der Ätzkalk zur Bereitung von Kalkwasser.

Prüfung. Nach dem Ablöschen mit Wasser soll er sich in Salpetersäure fast ohne Aufbrausen zum größten Teile lösen, der Ätzkalk soll also nur geringe Mengen von Calciumkarbonat und Calciumsilikat enthalten. — Wenn die filtrierte salpetersaure Lösung mit Wasser verdünnt, sodann mit Natriumacetat im Überschusse versetzt wird, so soll sich auf Zusatz von Ammoniumoxalat ein reichlicher weißer Niederschlag von Calciumoxalat bilden. Diese Reaktion ist eine Identitätsreaktion, sie beweist nur das Vorhandensein einer Calciumverbindung.

Aqua Calcaria, Kalkwasser, enthält Calciumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dieses ist in Wasser schwer löslich. 1 T. erfordert 760 T. kaltes Wasser zur Lösung. Das officinelle Kalkwasser ist eine gesättigte Lösung.

1 T. gebrannter Kalk wird mit 4 T. Wasser gelöscht und dann mit 50 T. Wasser angerührt. Wenn sich nach einigen Stunden der Überschuß von Calciumhydroxyd zu Boden gesetzt hat, so gießt man die klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab und verwirft diese. Das zurückgebliebene Calciumhydroxyd wird nochmals mit 50 T. Wasser übergossen und gut durchgerührt. Die nach dem Absetzen filtrierte Flüssigkeit ist das Kalkwasser des Arzneibuches. Das Verwerfen des ersten Auszuges geschieht, weil sich bei einem Gehalt von Kalium- oder Natriumverbindungen durch die Einwirkung des Ätzkalks etwas Kalium- oder Natriumhydroxyd bildet, welches mit der abgegossenen Flüssigkeit beseitigt wird.

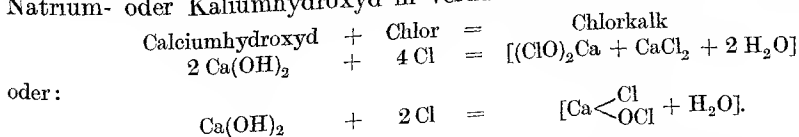
Prüfung. Das Kalkwasser sei klar, von stark alkalischer Reaktion und trübe sich beim Einblasen von Kohlensäure (z. B. in Form der ausgeatmeten Luft). Es muß, da es leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht, in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Über die Gehaltsprüfung s. Maßanalyse.

Calciumchlorid, CaCl_2 , Calcium chloratum, Chlorcalcium, wird im kleinen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Kohlendioxyd durch Auflösen von Calciumkarbonat in Salzsäure und Eindampfen der Lösung erhalten. Große Mengen von Calciumchlorid werden als Nebenprodukt bei der Darstellung von Soda nach dem Solvayschen Verfahren er-

halten. Aus konzentrierten wäßrigen Lösungen kristallisiert ein Salz $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in großen durchsichtigen Kristallen aus — *Calcium chloratum crystallisatum* —, beim Erhitzen schmilzt dieses Salz und gibt bei Temperaturen über 200° sein Wasser vollständig ab. Beim Erkalten erstarrt dann die Schmelze zu einer weißen kristallinen Masse, *Calcium chloratum fusum*, CaCl_2 , welche begierig Wasser anzieht (sehr hygroskopisch ist), und daher zum Trocknen von Gasen und Präparaten, auch zum Füllen der sogenannten Exsikkatoren benützt wird. Außerdem kommt in den Handel noch *Calcium chloratum siccum* oder *granulatum* in undurchsichtigen Brocken. Es ist unvollständig entwässert und entspricht etwa der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

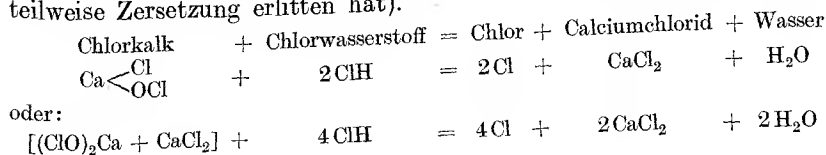
Calciumbromid, CaBr_2 , und *Calciumjodid*, CaJ_2 , sind dem *Calciumchlorid* sehr ähnlich.

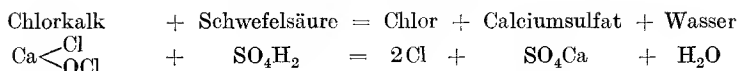
Calcaria chlorata, *Calcium hypochlorosum*, Chlorkalk, Bleichkalk, wird technisch dargestellt, indem man Chlorgas über gelöschten, pulverförmigen, eisenfreien Ätzkalk bis zur Sättigung leitet. Hierbei findet ein ähnlicher Prozeß statt, wie bei der Einwirkung von Chlor auf Natrium- oder Kaliumhydroxyd in verdünnter kalter Lösung (s. S. 139).



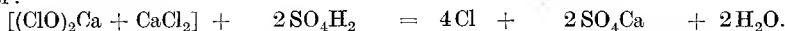
Hiernach ist der Chlorkalk eine Verbindung von *Calciumhypochlorit* mit *Calciumchlorid*. Ein derartiger Chlorkalk entsteht durch vollständige Sättigung des Calciumhydroxyds mit Chlor. Das technische Produkt ist nie vollständig mit Chlor gesättigt und enthält immer überschüssigen Ätzkalk. Behandelt man Chlorkalk mit Wasser, so bleibt Calciumhydroxyd ungelöst und die Lösung enthält Calciumhypochlorit, $(\text{ClO})_2\text{Ca}$, und Calciumchlorid, CaCl_2 . Mit Alkohol (in welchem Calciumchlorid löslich ist) kann man dem Chlorkalk kein Calciumchlorid entziehen. Der Chlorkalk ist demnach kein Gemisch, sondern eine chemische Verbindung von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid (mit wechselnden Mengen Calciumhydroxyd).

Der Chlorkalk bildet ein weißes, oder weißliches, trockenes Pulver, welches chlorähnlich riecht. Läßt man auf Chlorkalk Säuren einwirken, so erhält man freies Chlor, und zwar so viel Chlor, wie man vorher bei der Darstellung des Chlorkalks auf das Calciumhydroxyd einwirken lassen hat (vorausgesetzt, daß der Chlorkalk durch längere Aufbewahrung noch keine teilweise Zersetzung erlitten hat).





oder:

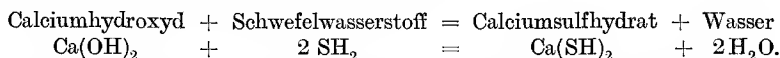


Man bezeichnet das Chlor, welches sich aus dem Chlorkalk wieder in Freiheit setzen läßt, als **wirksames Chlor**. Die Menge des wirksamen Chlors soll nach dem Arzneibuch mindestens 25 Proz. betragen. (Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.) Durch unzweckmäßige Aufbewahrung nimmt der Gehalt an wirksamem Chlor allmählich ab.

Der Chlorkalk werde an einem trockenen Orte möglichst vor Licht geschützt, aber in nur lose verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, da infolge freiwilliger Zersetzung des Chlorkalks in geschlossenen Gefäßen schon mehrfach Explosionen beobachtet worden sind. Wäßrige Auszüge von Chlorkalk sind **ohne Erwärmung** [wegen Bildung von Calciumchlorat $(\text{ClO}_3)_2\text{Ca}$] zu bereiten und stets filtriert abzugeben.

Der Chlorkalk findet Anwendung in der Bleicherei, sowie als Desinfektionsmittel.

Calciumsulfhydrat, $\text{Ca}(\text{SH})_2$, wird dargestellt, indem man Schwefelwasserstoff im Überschuß in Kalkmilch einleitet.

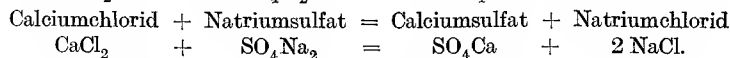
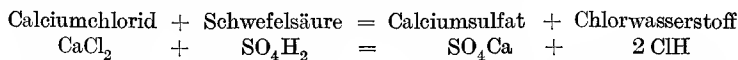


Diese Verbindung bildet den wirksamen Bestandteil des *Böttgerschen Depilatoriums* (*Rhusma Turcorum*), welches ein Gemenge von Calciumsulfhydrat und Calciumhydroxyd ist. Es reagiert stark alkalisch und löst Hornsubstanz (Haare) auf.

Calciumsulfid, CaS , entsteht als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Soda nach dem *Leblancschen* Verfahren (s. S. 162).

Calciumpentasulfid, CaS_5 , entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf Calciumhydroxyd als Zwischenprodukt bei der Darstellung von *Sulfur praecipitatum* (s. S. 68).

Calciumsulfat, SO_4Ca , **Calcium sulfuricum**, schwefelsaures Calcium, Gips. Das Calciumsulfat kommt in der Natur entweder im wasserfreien Zustande als **Anhydrit** oder mit 2 Molekeln H_2O als **Gips**, **Alabaster**, **Marienglas** vor. Künstlich kann man es erhalten durch Fälln konzentrierter Lösungen von löslichen Calciumsalzen mit Schwefelsäure oder mit löslichen Sulfaten z. B.



Das gewöhnlich vorkommende, sowie das auf künstlichem Wege erhaltene Calciumsulfat ist das mit 2 Molekeln H_2O kristallisierende. Es ist in Wasser nur wenig löslich (1 T. wird von etwa 400 T. H_2O gelöst), ziemlich leicht löslich dagegen ist es in konzentrierter Salzsäure. — Wird das Calciumsulfat $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, der **Gips**, bis auf 150° erhitzt, so verliert es drei Viertel des Kristallwassers und bildet den **gebrannten Gips** ($2\text{SO}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$), **Calcium sulfuricum ustum**, welcher die Eigenschaft hat, mit Wasser einen

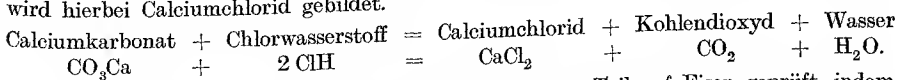
bald erhärtenden Brei zu geben. Es beruht dies darauf, daß dann das vorher beim Brennen abgegebene Kristallwasser wieder aufgenommen wird und sich wieder $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet. Wurde beim Brennen die Temperatur von 200° überschritten, so ist der Gips völlig wasserfrei, er ist „totgebrannt“, d. h. er hat die Fähigkeit, mit Wasser zu erhärten, verloren. Wird der totgebrannte Gips aber auf $4\text{--}500^\circ$ (Rotglut) erhitzt, so nimmt er beim Zusammenbringen mit Wasser dieses langsam wieder auf und erhärtet ebenfalls. (Estrichgips, oder hydraulischer Gips.) — Der gewöhnliche gebrannte Gips soll nach dem Arzneibuche, mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser angerührt, einen innerhalb 5 Minuten erhärtenden Brei geben. Die Anwendung des Gipses zu Verbänden und zu Abgüssen ist auf die erwähnte Eigenschaft zurückzuführen. Er muß, falls er seine erhärtenden Eigenschaften behalten soll, in gut verschlossenen Gefäßen und an trockenen Orten aufbewahrt werden. — Ein durch Fällung von Calciumchloridlösung mit Natriumsulfat erzeugter Gips kommt als *Annalin* in den Handel. — Eine kalt gesättigte Lösung des Calciumsulfats findet unter dem Namen *Gipswasser* Anwendung als Reagens.

Calciumnitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$, *Calcium nitricum*, *Kalksalpeter*, *salpetersaures Calcium*, wittert in Aborten und Viehställen häufig als *Mauersalpeter* aus den Wänden aus. Künstlich kann es erhalten werden durch Sättigung von Calciumkarbonat mit Salpetersäure. Es kristallisiert mit 4 Molekeln H_2O in durchsichtigen, zerfließlichen Prismen und ist in Wasser und in Alkohol löslich.

Neuerdings werden große Mengen von Calciumnitrat in *Notodden* (Norwegen) durch Sättigung von Calciumhydroxyd mit aus dem Stickstoff der Luft gewonnener Salpetersäure dargestellt (vgl. S. 96). Das so gewonnene Calciumnitrat findet meist Verwendung als Düngemittel.

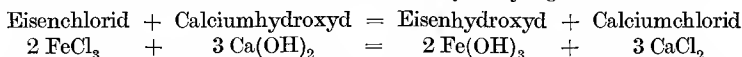
Calciumphosphat, *Calcium phosphoricum*. Von den verschiedenen von der Orthophosphorsäure sich ableitenden Calciumsalzen (s. Phosphorsäure S. 105) hat das Arzneibuch das sekundäre oder *Dicalciumorthophosphat*, $\text{PO}_4\text{HCa} + 2\text{H}_2\text{O}$, aufgenommen. Behufs der Darstellung dieses Präparates muß man sich genau an die Vorschrift des Arzneibuches halten, da man sonst leicht ein Gemenge verschiedener Calciumphosphate bekommen kann.

Darstellung. 20 T. möglichst weißer Marmor werden in einer Mischung von 50 T. Wasser und 50 T. Salzsäure gelöst. Unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid wird hierbei Calciumchlorid gebildet.

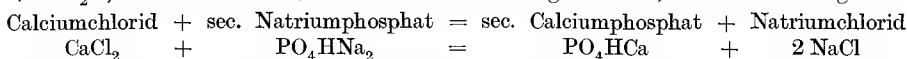


Die erhaltene Lösung wird filtriert und ein kleiner Teil auf Eisen geprüft, indem man eine Hälfte mit rotem Blutlaugensalz (*Ferrieyankalium*), die andere mit gelbem Blutlaugensalz (*Ferrocyankalium*) versetzt. Ist kein Eisen nachzuweisen, so kann direkt mit Natriumphosphat gefällt werden. Entsteht dagegen bei einer dieser Proben eine blaue Färbung oder ein blauer Niederschlag, so leitet man in die Calciumchloridlösung

Chlor ein oder setzt Chlorwasser hinzu, um alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz zu verwandeln. Hierauf verjagt man durch Erhitzen den Überschuß an Chlor, setzt aus 1 T. Ätzkalk bereitete Kalkmilch hinzu und erhitzt nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 35–40°. Das vorhandene Eisen wird als unlösliches Eisenhydroxyd gefällt.



und mit dem im Überschuß vorhandenen Calciumhydroxyd durch Filtrieren von der Calciumchloridlösung getrennt. Die letztere wird nun mit 1 T. Phosphorsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit einer filtrierten Lösung von 61 T. Natriumphosphat ($\text{PO}_4\text{HNa}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O}$) in 300 T. Wasser, welche auf 25–20° abgekühlt ist, nach und nach gefällt.

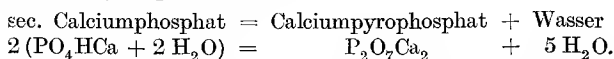


Es bildet sich nach einigem Umrühren ein weißer kristallinischer Niederschlag, der nach einigen Stunden gesammelt, dann bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und schließlich abgepreßt und getrocknet wird.

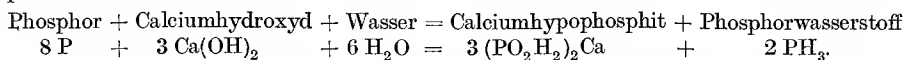
Das Calciumphosphat bildet ein weißes, lockeres, kristallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist; dagegen löst es sich leicht und ohne Aufbrausen in Säuren, z. B. in Salzsäure und Salpetersäure, nur schwierig dagegen in Essigsäure.

Prüfung. Die mit Hilfe von verdünnter Essigsäure in der Siedehitze dargestellte, nötigenfalls filtrierte Lösung des Calciumphosphats (1 = 20) gibt mit Ammoniumoxalat einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat (Nachweis des Calciums). — Beim Befeuchten des Calciumphosphats (in Pulverform) mit etwas Silbernitratlösung tritt Gelbfärbung ein infolge Bildung von Silberphosphat, PO_4Ag_3 (Beweis, daß ein Salz der Orthophosphorsäure vorliegt).

Wird 1 g Calciumphosphat mit 3 cem Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = Arsen). — Wird Calciumphosphat mit 20 T. Wasser geschüttelt, so soll das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden (weiße Trübung zeigt Schwefelsäure an). — Die mit Hilfe von Salpetersäure hergestellte wäßrige Lösung (1 = 20) darf durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nur opalisierend getrübt sein (Spuren von Chloriden sind gestattet) und soll, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, einen rein weißen Niederschlag geben. Durch den Zusatz von Ammoniak fällt wieder Calciumphosphat aus; dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, ist aber Eisen zugegen, so wird es durch Beimengung des gebildeten Schwefeleisens mehr oder weniger mißfarbig. Beim Glühen soll es 25–26 Proz. Wasser verlieren; die theoretische Zahl ist = 26,18 Proz. Beim Glühen verliert das sec. Calciumphosphat nicht nur sein Kristallwasser, sondern 2 Molekeln geben außerdem noch 1 Molekel Wasser ab und es entsteht Calciumpyrophosphat

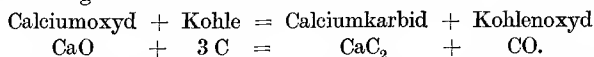


Calciumhypophosphit, $(\text{PO}_2\text{H}_2)_2\text{Ca}$, *Calcium hypophosphoricum*, entsteht beim Erwärmen von feinverteiltem Phosphor mit Kalkmilch auf 30–40°, wobei Phosphorwasserstoff entweicht.

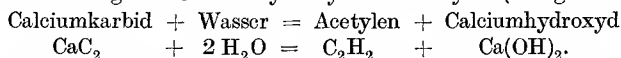


Wenn kein Phosphorwasserstoff mehr entweicht, fällt man aus der filtrierten Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd den Überschuß an Calciumhydroxyd und verdunstet die wieder filtrierte Lösung bei mäßiger Wärme, zuletzt im Exsikkator über Schwefelsäure. Das Salz bildet farblose Kristalle. Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Kochen, indem sich Calciumphosphat und Phosphorwasserstoff bilden.

Calciumkarbid, CaC_2 , wird dargestellt, indem man eine Mischung von 12 T. gebranntem Kalk mit 7 T. Kohle im elektrischen Ofen schmilzt. Hierbei erfolgt keine Elektrolyse, es wirkt lediglich die hohe Hitze von ca. 3500° .



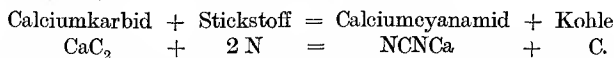
Man erhält das technische Produkt als graue oder braunschwarze Massen von blättrigem Gefüge. Spezifisches Gewicht = 2,2. Mit Wasser zusammengebracht, wird es zersetzt unter Bildung von Calciumhydroxyd und Acetylen (s. organ. Chemie).



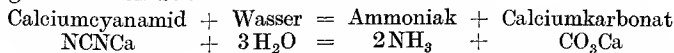
1 kg Calciumkarbid liefert theoretisch 350 Liter, in der Praxis aber nur etwa 280 bis 300 Liter Acetylen. Vor Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren. S. auch Acetylen.

Der eigentümliche Geruch des Karbids und des aus ihm dargestellten Acetylens rührt von Phosphorwasserstoff her, entstanden aus Phosphorcalcium, welches im Calciumkarbid als Verunreinigung zugegen ist.

Erhitzt man Calciumkarbid in einem Strom von trockenem Stickstoff, so wird letzterer annähernd quantitativ aufgenommen unter Bildung von Calciumcyanamid, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{Ca}$.



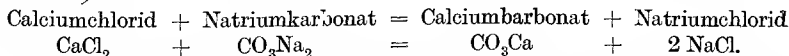
Diese Verbindung kann durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und Kohle in Cyannatrium umgewandelt werden. Wird sie unter hohem Druck mit Wasser erhitzt, so gibt sie ihren Stickstoff als Ammoniak ab.



Auf diese Weise kann man also mit Hilfe des Calciumkarbids den Stickstoff der Luft in wertvolle chemische Verbindungen, Cyan- und Ammoniumverbindungen verwandeln.

Calciumkarbonat, CaCO_3 , kohlensaures Calcium, kohlensaurer Kalk, kommt in der Natur vor als Doppelspat, Kalkspat, Arragonit, Marmor, Kreide, Muschelkalk (Schalen von Seemuscheln und Korallen) und gewöhnlicher Kalkstein. Der Doppelspat ist, wenn er ungefärbt ist, als chemisch reines Calciumkarbonat anzusehen, am wenigsten rein ist der Kalkstein.

Künstlich erhält man Calciumkarbonat durch Fällen einer Lösung von Calciumchlorid mit Natriumkarbonat (*Calcium carbonicum praecipitatum*).



Das gefällte Calciumkarbonat bildet ein weißes, aus kleinen mikroskopischen Kristallen (bei 300—400facher Vergrößerung erkennbar) bestehendes Pulver.

In Wasser ist Calciumkarbonat fast unlöslich — 1 T. braucht 20 000 bis 30 000 T. kaltes Wasser zur Lösung —, viel leichter löst es sich dagegen unter Bildung von Calciumbikarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser auf; aus diesem Grunde enthält fast jedes Brunnen- und Quellwasser Calciumbikarbonat gelöst. Verliert aber eine solche Lösung z. B. durch Erhitzen oder durch heftige Bewegung oder Luftaufnahme ihre Kohlensäure, so wird alles Calciumkarbonat wieder unlöslich abgeschieden.

Durch die Flüsse werden fortwährend gewaltige Mengen von Calcium-

karbonat in gelöstem Zustande (als Bikarbonat) dem Meere zugeführt. Aus dem Meerwasser wird das Calciumkarbonat wieder von den Muscheltieren, Korallen etc. aufgenommen, welche nach dem Absterben am Grunde des Meeres sich ablagern und so allmählich wieder mächtige Lager von Muschelskalk, Kreide und Kalkstein bilden.

Prüfung von *Calcium carbonicum praecipitatum*. In Essigsäure soll es sich unter Aufbrausen (Entweichen von CO_2) auflösen; die so erhaltene Lösung soll auf Zusatz von Ammoniumoxalat einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat geben (Identitätsreaktion). — Wird 1 T. mit 50 T. ausgekochtem Wasser geschüttelt, so soll das Filtrat nicht alkalisch reagieren und beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. — Hierdurch würde angezeigt werden, daß noch Natriumkarbonat vorhanden ist, daß das Präparat also mangelhaft ausgewaschen wurde.

Die mit Hilfe von verdünnter Essigsäure in der Siedehitze bereitete 2prozentige Lösung soll durch Baryumnitrat nicht getrübt werden, also schwefelsaure Salze nicht enthalten und durch Zusatz von Silbernitrat nach 5 Minuten nur opalisierend getrübt sein. Es ist also nur ein ganz geringer Gehalt an Chloriden zulässig. — Dieselbe 2prozentige essigsäure Lösung soll, wenn sie mit Ammoniak im Überschuß versetzt wird, nicht getrübt werden (Aluminiumverbindungen), auch nach dem Übersättigen mit Kalkwasser Ausscheidungen (von Magnesiumhydroxyd) nicht geben. — Die mit Hilfe von Salzsäure aus 1 g Calciumkarbonat dargestellte wäbrige Lösung (1 = 50) soll durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Blaufärbung = Eisen).

Als Calciumkarbonat hat das Arzneibuch unter den Reagentien ein völlig chlorfreies Präparat aufgenommen, welches durch Fällung von Calciumnitrat mit Natriumkarbonat herzustellen ist und zur Prüfung der Benzoesäure dient. *man vgl. die Gefällung mit Kaliumbichromat*

Calciumsilikat, kieselsaures Calcium, SiO_3Ca , wird durch Fällung einer Calciumsalzlösung mit Natriumsilikat erhalten. Außer dieser Verbindung gibt es eine große Zahl von Verbindungen des Calciums mit Polykieselsäuren (s. S. 135). Diese entstehen durch Schmelzen von Kalk mit Sand in wechselnden Mengenverhältnissen und sind ein wesentlicher Bestandteil des Glases.

Glas. Schmilzt man Kieselsäure (Sand, Quarz, Feuerstein) mit Calciumoxyd, so erhält man sogenannte Glasflüsse. Diese sind umso strengflüssiger, je mehr sie an Calciumoxyd enthalten. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien wächst mit ihrem Gehalt an Kieselsäure. Zur Erzielung eines verarbeitbaren und widerstandsfähigen Glasflusses müssen also Kieselsäure und Kalk in einem bestimmten Verhältnisse stehen. Die besten Glasflüsse aber werden durch Zumischen anderer Silikate erhalten.

Schwerschmelzbares Kaliglas besteht aus Calciumsilikat und Kaliumsilikat. Es ist schwer schmelzbar und widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse.

Leichtschmelzbares Natronglas besteht aus Calciumsilikat und Natriumsilikat. Je mehr von letzterem zugegen ist, desto leichter flüssig, aber auch desto weniger widerstandsfähig ist das Glas. Aus diesem Glase werden die meisten billigen Gebrauchsgegenstände angefertigt.

Flintglas besteht aus Bleisilikat und Kaliumsilikat und dient namentlich für optische Instrumente.

Reaktionen auf Calciumverbindungen.

Alle Calciumverbindungen färben, am Platindraht ⁱⁿ eine nicht leuchtende Flamme gebracht, dieselbe gelbrot.

Reaktionen auf Strontiumverbindungen.

Strontiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme purpurrot. — Die löslichen Salze des Strontiums geben mit Schwefelsäure oder deren Salzen einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Strontiumsulfat, SO_4Sr . — Durch Kaliumchromat werden die Lösungen der Strontiumsalze nicht gefällt. (Unterschied von Baryumsalzen.)

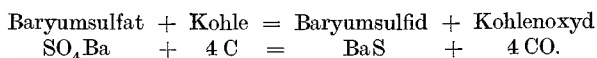
Baryum.

Baryum. Ba = 137,4.

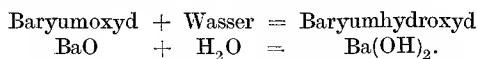
Das Baryum kommt in der Natur namentlich als Baryumkarbonat, CO_3Ba , Witherit und als Baryumsulfat, SO_4Ba , Schwerspat vor. Der Name „Baryum“, von βαρύς (barüs, schwer) herkommend, wurde diesem Element erteilt, weil alle seine Verbindungen sich durch ihr hohes spezifisches Gewicht charakterisieren.

Das metallische Baryum kann durch Elektrolyse des Baryumchlorides erhalten werden. Es ist ein weißes Metall, welches an der Luft leicht oxydiert wird und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Sein spezifisches Gewicht ist = 3,75.

Die Salze des Baryums werden entweder aus dem in Säuren leicht löslichen Witherit oder aus dem Schwerspat dargestellt. Um aus dem Schwerspat lösliche Salze darzustellen, verwandelt man ihn durch Glühen mit Kohle in Baryumsulfid, BaS , welches sich mit allen Säuren leicht umsetzt.

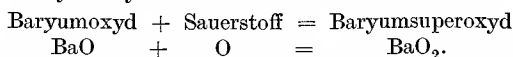


Baryumoxyd, BaO , *Baryum oxydatum*, wird durch Glühen von Baryumnitrat erhalten. Mit Wasser bildet das Baryumoxyd unter starker Erwärmung Baryumhydroxyd, Ba(OH)_2 .

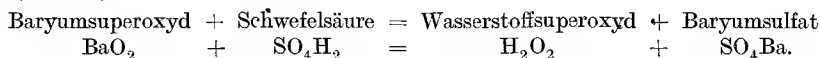


Baryumhydroxyd, Ba(OH)_2 , *Baryum hydricum*, *Baryta hydrica*, Ätzbaryt, kristallisiert aus der wäßrigen Lösung mit 8 H_2O in Blättern. In Wasser ist dieser Körper, abweichend von der entsprechenden Verbindung des Calciums, ziemlich leicht löslich, er löst sich schon in der 20fachen Menge Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in der 3fachen Menge siedenden Wassers. Eine wäßrige Lösung des Baryumhydroxydes wird als Barytwasser bezeichnet und findet Anwendung in der Analyse.

Baryumsuperoxyd, BaO_2 , Baryumhyperoxyd, *Baryum hyperoxydatum*, wird durch Erhitzen von Baryumoxyd in einem Strom von Sauerstoff oder Luft erhalten.



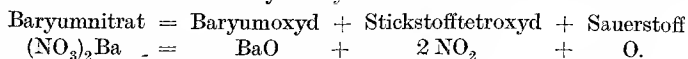
Es ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich mit verdünnten Säuren unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd umsetzt und zur Darstellung desselben verwendet wird (s. S. 53).



Baryumchlorid, BaCl_2 , *Baryum chloratum*, Chlorbaryum, wird durch Auflösen von Baryumkarbonat oder Baryumsulfid in Salzsäure erhalten und kristallisiert

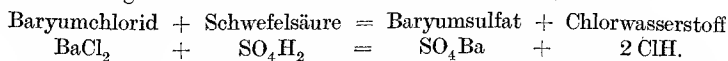
mit 2 Molekeln H_2O . In Alkohol ist es unlöslich. Anwendung findet es als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze.

Baryumnitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$, *Baryum nitricum*, salpetersaures Baryum, wird durch Auflösen von Baryumkarbonat in Salpetersäure gewonnen. Es kristallisiert ohne Kristallwasser, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Glühen verwandelt es sich in Baryumoxyd.



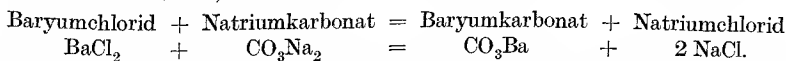
Es findet Anwendung als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze und in der Feuerwerkerei zur Erzeugung grüner Flammen.

Baryumsulfat, SO_4Ba , *Baryum sulfuricum*, schwefelsaures Baryum. Kommt natürlich als Schwerspat vor und wird künstlich durch Fällen einer löslichen Baryumverbindung mit Schwefelsäure oder Sulfaten erhalten, z. B.



Das gefällte Baryumsulfat ist ein zartes weißes Pulver, das in Wasser und Säuren so gut wie unlöslich ist (1 T. SO_4Ba erfordert zur Lösung 430 000 T. H_2O). Das durch Fällung künstlich gewonnene Baryumsulfat dient unter dem Namen „Permanentweiß“ als Anstrichfarbe. Es besitzt zwar nicht die Deckkraft des Bleiweißes, hat aber vor diesem die Vorzüge, durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt zu werden und nicht giftig zu sein. Ferner wird es in großen Mengen in der Papierfabrikation verwendet.

Baryumkarbonat, CO_3Ba , *Baryum carbonicum*, kommt natürlich als Witherit vor und wird künstlich durch Fällen eines löslichen Baryumsalzes mit kohlensauren Alkalien erhalten, z. B.



Es ist ein weißes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in verdünnten Säuren leicht löst. Beim Glühen bleibt es ziemlich unverändert und unterscheidet sich dadurch vom Calciumkarbonat, welches beim Glühen leicht in Calciumoxyd übergeht.

Reaktionen auf Baryumverbindungen.

Baryumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme grün.

Die löslichen Baryumsalze geben mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen schon in sehr großer Verdünnung einen weißen, in Wasser, Säuren oder Basen unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat, SO_4Ba . Dasselbe unterscheidet sich von dem sonst ähnlichen Bleisulfat dadurch, daß es in Natronlauge und basisch weinsaurem Ammonium unlöslich ist und durch Schwefelwasserstoff nicht dunkel gefärbt wird. — Baryumsalzlösungen geben ferner mit Kaliumchromat einen zitronengelben Niederschlag von Baryumchromat CrO_4Ba , welcher in Natronlauge nicht löslich ist.

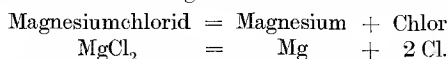
Magnesium.

Magnesium. $\text{Mg} = 24,36$.

Das Magnesium ist in der Natur sehr verbreitet. Es findet sich als Magnesiumkarbonat, CO_3Mg , Magnesit, als Magnesium-Calciumkarbonat, $(\text{CO}_3\text{Mg} + \text{CO}_3\text{Ca})$, Dolomit, als Magnesium-Kaliumchlorid, $(\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O})$, Carnallit, als Magnesiumsulfat, $(\text{SO}_4\text{Mg} + \text{H}_2\text{O})$, Kieserit. — An Kiesel-

säure gebunden, bildet es zum Teil recht geschätzte Mineralien, wie A s b e s t, T a l k s t e i n, M e e r s c h a u m, S e r p e n t i n. Auch im Pflanzen- und Tierreich ist das Vorkommen von Magnesiumverbindungen beobachtet worden. Getreidekörner und Knochen enthalten kleine Mengen von Magnesiumphosphat, und aus Urin scheiden sich bisweilen Kristalle von Ammonium-Magnesiumphosphat ab.

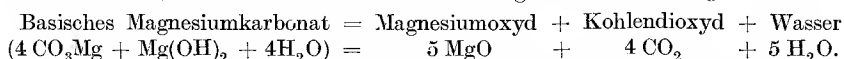
Das m e t a l l i s c h e M a g n e s i u m wird durch Zersetzung von geschmolzenem Magnesiumchlorid (im Großbetriebe aus geschmolzenem Carnallit) mittels des elektrischen Stromes dargestellt, wobei es sich am negativen Pole ausscheidet



Es ist ein silberweißes, glänzendes Metall, welches zu Draht gepreßt und in Bandform ausgewalzt werden kann. Sein spezifisches Gewicht ist = 1,75. An trockener Luft oxydiert sich das Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht, an feuchter Luft überzieht es sich o b e r f l ä c h l i c h mit Magnesiumsubkarbonat. Wasser zersetzt es erst bei der Siedehitze und auch dann nur langsam. Entzündet verbrennt es mit äußerst glänzendem, weißem Licht zu Magnesiumoxyd, MgO . Das Magnesiumlicht ist besonders reich an chemisch wirksamen Strahlen und wird daher unter besonderen Verhältnissen als Lichtquelle zum Photographieren (Momentbilder) benützt. — In verdünnten Säuren löst sich das Magnesium leicht auf unter Entwicklung von Wasserstoff.

In seinen Verbindungen ist das Magnesium z w e i w e r t i g.

Magnesiumoxyd, MgO , *Magnesia usta*, gebrannte Magnesia, Bittererde. Die Darstellung geschieht auf sehr einfache Weise durch Glühen des basischen Magnesiumkarbonats (Magnesium carbonicum). Das letztere, welches durchschnittlich die Zusammensetzung $4 \text{CO}_3\text{Mg} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ hat, zerfällt beim Glühen nach folgender Gleichung:



In der Praxis verfährt man so, daß man das basische Magnesiumkarbonat in einen hessischen Tiegel oder einen unglasierten irdenen Topf fest einstampft und das mit einem Deckel bedeckte Gefäß in einem Windofen so lange erhitzt, bis eine aus d e r M i t t e entnommene Probe nach dem Anschütteln mit Wasser auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr aufbraust, bis also alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Sobald dieser Zustand erreicht ist, läßt man erkalten und füllt das noch warme Präparat in gut schließende Gefäße. Die so dargestellte Magnesia usta ist die sogenannte „leichte“. In England namentlich ist ein spezifisch schwereres, derberes Präparat gebräuchlich, welches durch Glühen eines kompakten Magnesiumsubkarbonates (s. S. 188) erhalten wird.

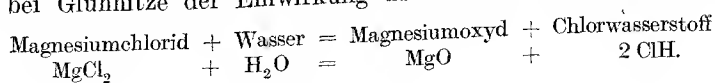
Die gebrannte Magnesia des Arzneibuches bildet ein leichtes weißes Pulver, welches in Wasser nur wenig löslich ist. Daß sie in diesem nicht ganz unlöslich ist, geht daraus hervor, daß sie bitteren Geschmack besitzt und feuchtes rotes Lackmuspapier blau färbt. Sie nimmt aus der Luft Kohlensäure und Feuchtigkeit auf und verwandelt sich allmählich wieder in basisches Magnesiumkarbonat. Mit Wasser verbindet sie sich zu Magnesiumhydroxyd $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Aus diesen Gründen ist möglichst sorgfältige Aufbewahrung des Präparates erforderlich.

Prüfung. Wird die gebrannte Magnesia mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Lösung eine g e n ü g e n d e Menge Ammoniumchlorid zugesetzt, so darf auf

Zusatz von Ammoniak im Überschuß kein Niederschlag sich bilden, erst auf Zufügung von Natriumphosphat zu der ammoniakalischen Lösung soll ein, aber rein weißer Niederschlag entstehen. Diese Prüfung soll die Identität feststellen. Es wird nämlich aus Magnesiumsalzlösungen durch Ammoniak weißes Magnesiumhydroxyd gefällt, welches in einem Überschuß von Ammoniumchlorid unter Bildung eines löslichen Doppelsalzes vollkommen löslich ist. Setzt man einer solchen Lösung aber Natriumphosphat zu, so bildet sich ein rein weißer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, PO_4MgNH_4 . — 0,2 g gebrannte Magnesia werden mit 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten 5 ccm von der überstehenden Flüssigkeit abfiltriert. Das Filtrat darf nur schwach alkalisch reagieren (weil die gebrannte Magnesia in Wasser nur wenig löslich ist; stark alkalische Reaktion würde auf Anwesenheit von Natriumkarbonat hinweisen) und beim Verdampfen nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen (erheblicher Rückstand = Natriumkarbonat, welches ja bei der Bereitung des Magnesiumsubkarbonats Verwendung findet). — Die mit Wasser gemischte Magnesia, in verdünnte Essigsäure gegossen, soll sich in dieser unter Entwicklung nur spärlicher Gasblasen auflösen (reichliche Gasentwicklung von CO_2 zeigt Verunreinigung durch Magnesiumkarbonat an). — 0,2 g gebrannte Magnesia, mit 20 ccm Wasser geschüttelt, soll ein Filtrat liefern, welches durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt wird (lösliche Calciumsalze). — 0,4 g gebrannte Magnesia sollen sich in 10 ccm verdünnter Essigsäure ohne Färbung lösen (Gelbfärbung = Eisen); diese Lösung soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (dunkle Färbung zeigt Metalle, z. B. Kupfer, Blei an; letzteres kann leicht aus der Glasur der irdenen Brenngefäße aufgenommen sein) und darf weder durch Baryumnitrat (Sulfate), noch, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silbernitratlösung nach 5 Minuten mehr als opalisierend getrübt sein. (Spuren von Chloriden sind zugelassen.) — 20 ccm einer mit Hilfe von Salzsäure bereiteten wäßrigen Lösung (1 = 20) sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau).

Magnesiumhydroxyd, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, *Magnesium hydricum*, wird aus Magnesiumsalzlösungen durch Kalium oder Natriumhydroxyd, auch durch Ammoniak, als weiße Gallerte gefällt, welche, bei 100° getrocknet, ein weißes Pulver bildet. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, leicht wird es dagegen durch Lösungen von Ammoniumsalzen (Ammoniumchlorid) gelöst.

Magnesiumchlorid, MgCl_2 , *Magnesium chloratum*, Chlormagnesium, ist in geringen Mengen fast in allen Quellwassern enthalten, und ein regelmäßiger Bestandteil des Meerwassers. In großen Mengen kommt es vor in den deutschen Kalisalzlagern im Carnallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$). Kleine Mengen werden zweckmäßig dargestellt durch Auflösen von basischem Magnesiumkarbonat in Salzsäure. Beim Verdampfen der wäßrigen Lösung kristallisiert das Magnesiumchlorid mit 6 Molekeln H_2O . Dieses wasserhaltige Salz ist außerordentlich zerfließlich. — Gegenwärtig wird in Staßfurt das Magnesiumchlorid zur Darstellung von Magnesiumoxyd benutzt. Man erhält letzteres neben Salzsäure, wenn man das Magnesiumchlorid bei Glühhitze der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe aussetzt.



Magnesiumbromid, MgBr_2 , und Magnesiumjodid, MgJ_2 , im Meerwasser und in manchen Solquellen enthalten, sind dem Magnesiumchlorid ganz ähnlich, haben aber für uns nur geringes Interesse. Man kann sie darstellen durch Auflösen von Magnesiumoxyd in Bromwasserstoffsäure bezw. Jodwasserstoffsäure.

Magnesiumsulfat, SO_4Mg , *Magnesium sulfuricum*, Bittersalz, ist im Meerwasser und in verschiedenen natürlichen Mineralquellen — den sogenannten Bitterwässern, z. B. in denen von Ofen, Friedrichshall, Püllna und Saidschütz — enthalten; ferner kommt es in größeren Ablagerungen in den Kalisalzlagern als Kieserit, $\text{SO}_4\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$, vor. — Aus wäßrigen Lösungen kristallisiert es bei gewöhnlicher Temperatur in Prismen mit 7 Molekeln H_2O . Dieses kristallisierte wasserhaltige Magnesiumsulfat ist das von dem Arzneibuche vorgeschriebene. Seine Gewinnung erfolgt auf verschiedene Weise. So erhält man es aus den natürlichen Bitterwässern durch Abdampfen derselben oder durch Behandeln von Dolomit, $\text{CO}_3\text{Mg} + \text{CO}_3\text{Ca}$, mit Schwefelsäure, wobei der Kalk als unlösliches Calciumsulfat (Gips) sich abscheidet.

Große Mengen wurden früher als Nebenprodukt von Mineralwasserfabriken gewonnen, die ihren Bedarf an Kohlensäure durch Zersetzen von Magnesit, (CO_3Mg) , mit Schwefelsäure darstellen. Die in den „Entwicklungsgefäßen“ hinterbleibende Lauge wird, um vorhandene Eisenoxydulverbindungen in Eisenoxydverbindungen überzuführen, mit Chlor behandelt. Dann setzt man unter Erhitzen so lange frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd zu, bis alles Eisen in Form von Eisenhydroxyd ausgefällt ist. Man läßt nun absetzen, filtriert, säuert schwach mit Schwefelsäure an und dampft bis zum Salzhäutchen ein. Um recht kleine Kristalle zu erhalten, stört man während des Erkaltes die Kristallisation durch öfteres Umrühren. Die erhaltenen Kristallnadeln werden auf einem leinenen Kolatorium gesammelt, mit etwas kaltem destilliertem Wasser nachgewaschen, abgeschleudert und schließlich bei Lufttemperatur getrocknet.

Gegenwärtig wird aber die größte Menge aus dem Kieserit, $\text{SO}_4\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$, gewonnen. Kieserit ist in Wasser schwer löslich, liefert aber beim längeren Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Wasser unter Druck eine Lösung, aus welcher das Salz $\text{SO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert. Die Reindarstellung aus diesem Material geschieht in der gleichen Weise, wie bei der Verarbeitung der Rückstände der Mineralwasserfabrikation.

Das Magnesiumsulfat bildet, wenn es durch langsame Kristallisation erhalten wurde, große durchsichtige Prismen. Durch gestörte Kristallisation erhält man es in feinen Nadeln. Das Bittersalz des Handels wird meist in dieser Form gewonnen. 10 T. des kristallisierten Salzes erfordern zur Lösung 8 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder 3 T. siedenden Wassers. Die wäßrige Lösung schmeckt salzig bitter und ist neutral. Hierdurch unterscheidet sich das Magnesiumsulfat von dem sauer reagierenden Zinksulfat, mit dem es sonst die größte Ähnlichkeit hat. Beim Erwärmen schmilzt das kristallisierte Magnesiumsulfat und verliert allmählich 6 Molekeln Wasser, indem es dabei in ein weißes trockenes Pulver zerfällt. Eine Molekel Wasser aber wird hartnäckig festgehalten und erst oberhalb 200° abgegeben. Die leicht abspaltbaren 6 Molekeln Wasser werden „Kristallwasser“ genannt. Die letzte, nur schwer abzutrennende Molekel Wasser wird im Gegensatz dazu als „Konstitutionswasser“ bezeichnet.

Prüfung. Die mit einem Überschuß von Ammoniumchlorid und etwas Ammoniak versetzte wäßrige Lösung soll auf Zusatz von Natriumphosphat einen weißen kristallinen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat geben (s. unten). — Auf Zusatz von Baryumnitrat zur wäßrigen Lösung soll sich ein weißer, in Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat bilden. Beide Reaktionen sind Identitätsreaktionen. Die erste zeigt an, daß eine Magnesiumverbindung, die zweite, daß ein schwefelsaures Salz vorliegt.

2 g Magnesiumsulfat werden mit 2 g gebranntem Marmor, welchen man mit wenig Wasser hat zerfallen lassen, fein zerrieben. Das Pulver wird in ein Gemisch von 10 ccm Weingeist und 10 ccm Wasser gebracht, welches man unter wiederholtem Umschütteln 2 Stunden lang stehen läßt. Alsdann setzt man 40 ccm absoluten Alkohol zu und filtriert. 20 ccm des Filtrates sollen nach Zusatz von 2 ccm Kurkumatinktur eine rote Färbung nicht geben. Diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Natriumsulfat. Etwa gegenwärtiges Natriumsulfat wird nach der Gleichung $\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{NaOH}$ zu Calciumsulfat und Natriumhydroxyd umgesetzt. Letzteres ist in Alkohol löslich und färbt die Kurkumatinktur rotbraun. Das Magnesiumsulfat wird dabei in Magnesiumhydroxyd verwandelt, welches in Alkohol unlöslich ist, deshalb im Rückstande verbleibt.

Wird 1 g zerriebenes Magnesiumsulfat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = Arsen, welches aus der zur Bereitung verwendeten Schwefelsäure stammen könnte).

Die 5prozentige wäßrige Lösung soll 1. neutral reagieren. Es ist hier besonders Rücksicht genommen auf Verwechslungen mit ähnlich aussehenden Präparaten, z. B. Zinksulfat und Oxalsäure, wie sie in der Tat schon vorgekommen sind: Lösungen von Zinksulfat oder Oxalsäure reagieren sauer; 2. durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Eine dunkle Färbung oder ein solcher Niederschlag würde auf Kupfer oder Blei, ein weißer Niederschlag auf Zink schließen lassen; 3. durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (weiße Trübung = Chloride). 20 ccm der wäßrigen Lösung (1 = 20) sollen auf Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (weiße Trübung = Zink, Rotfärbung = Kupfer, Blaufärbung = Eisen).

Das Magnesiumsulfat findet in der Technik Anwendung zur Appretur baumwollener Zeugstoffe, sowie beim Färben mit Anilinfarben; in der Therapie ist es ein viel gebrauchtes Abführmittel.

Magnesium sulfuricum siccum, entwässertes Magnesiumsulfat. Das Arzneibuch hat unter diesem Namen ein vom Kristallwasser zum Teil befreites Magnesiumsulfat aufgenommen. Es läßt dasselbe in der Weise bereiten, daß 100 T. kristallisiertes Magnesiumsulfat (welches 51,16 Proz. H_2O enthält) auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange erhitzt werden, bis 35—37 T. Wasser verdampft sind. Das erhaltene weiße Pulver wird hierauf durch ein Sieb geschlagen und, weil es aus der Luft leicht Feuchtigkeit aufnimmt, sofort in gut verschlossenen Flaschen untergebracht. Die Wassermenge von 35—37 Proz., welche das Arzneibuch verdampfen läßt, entspricht etwa 5 Molekeln H_2O ; daher enthält das Präparat annähernd noch 2 Molekeln H_2O , entspricht also der Formel $\text{SO}_4\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Prüfung auf Identität und Reinheit ist unter Anwendung entsprechender Mengen genau so auszuführen wie die des kristallisierten Salzes.

Ammonium-Magnesiumphosphat, $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4)$, phosphorsaure Ammoniakmagnesia, scheidet sich häufig aus Harn aus, welcher der ammoniakalischen Gärung unterliegt, und wird durch Versetzen von Magnesiumsalzlösungen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, (NH_4Cl) , und freiem Ammoniak mit Natriumphosphat erhalten.

Es hat die Zusammensetzung $\text{PO}_4\text{Mg}\cdot\text{NH}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ und ist ein weißes kristallinisches Pulver, welches in ammoniakhaltigem Wasser nahezu unlöslich ist, sich dagegen in allen verdünnten Säuren leicht löst. Die ausgebildeten Kristalle besitzen die sogenannte *Sargdeckelform*. Es ist namentlich für die Erkennung und Bestimmung der Magnesiumverbindungen wichtig; durch Glühen geht es in *Magnesiumpyrophosphat*, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$, über (s. S. 106).

Ammonium-Magnesiumphosphat = Magnesiumpyrophosphat + Ammoniak + Wasser
 $2\text{PO}_4\text{Mg}\cdot\text{NH}_4 = \text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Neutrales Magnesiumkarbonat, CO_3Mg , kommt in der Natur als *Magnesit* vor. Künstlich kann man das neutrale Magnesiumkarbonat erhalten durch Kristallisation von basischem Magnesiumkarbonat (siehe unten) aus kohlensäurehaltigem Wasser. Es bildet farblose, durchsichtige Kristalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht CO_2 abgeben, undurchsichtig werden und in *basisches Magnesiumkarbonat* übergehen.

Viel wichtiger als das neutrale Salz ist für den Pharmazeuten das *basische Magnesiumkarbonat*, welches von dem Arzneibuche unter dem Namen *Magnesium carbonicum* aufgenommen ist.

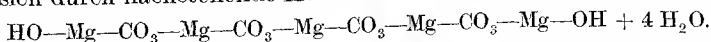
Magnesium carbonicum, basisch kohlensaures Magnesium, *Magnesium(sub)karbonat*.

Zur Darstellung versetzt man eine filtrierte und auf etwa 50° erwärmte Magnesiumsulfatlösung so lange mit einer filtrierten Natriumkarbonatlösung, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid entsteht ein voluminöser, weißer Niederschlag, der durch Dekantieren so lange gewaschen wird, bis im Waschwasser durch Baryumnitrat keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Als dann bringt man den Niederschlag auf ein dichtes, leinenes Kolatorium, wäscht ihn aus, läßt ihn gut abtropfen, preßt scharf ab und trocknet ihn bei $60-70^\circ$. Man erhält so weiße, zusammenhängende, leichte Massen, die sich leicht dadurch in ein lockeres Pulver verwandeln lassen, daß man sie durch ein feines Sieb reibt. In den Handel kommt das basische Magnesiumkarbonat meist in Form ziegelsteingroßer Stücke, welche als *Magnesia carbonica levis* bezeichnet werden. — Außer dieser Modifikation gibt es noch eine andere, spezifisch weit schwerere Sorte, welche (namentlich in England) unter dem Namen *Magnesia carbonica ponderosa* gebräuchlich ist. Man erhält sie, indem man heiße Lösungen von 100 T. Magnesiumsulfat und 120 T. Natriumkarbonat miteinander mischt, zur Trockne dampft und den Rückstand mit Wasser auszieht.

Durch Glühen dieses spezifisch schwereren basischen Magnesiumkarbonats erhält man die *schwere* oder englische *Magnesia usta*, während das leichtere deutsche Präparat die *lockere* *Magnesia usta* liefert.

Das basische Magnesiumkarbonat ist in Wasser so gut wie unlöslich. Durch verdünnte Säuren wird es sehr leicht gelöst unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung der betreffenden Magnesiumsalze. In chemischer Beziehung ist es, wie der Name besagt, als basisches Salz aufzufassen; man kann ihm die allgemeine Formel $x\text{CO}_3\text{Mg} + y\text{Mg}(\text{OH})_2$ zuteilen. Die Zusammensetzung ist keine gleichbleibende, es enthält stets wechselnde Mengen von neutralem Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd. Von Einfluß auf seine chemische Zusammensetzung und auch auf seine physikalischen Eigenschaften ist besonders die Temperatur und die Konzentration der bei der Darstellung verwendeten Lösungen. Konzentrierte und heiße Lösungen geben ein dichteres, an Karbonat ärmeres, verdünnte Lö-

sungen von mittlerer Temperatur ein mehr lockeres, an Karbonat reicheres Präparat. Unter den vorstehend angegebenen Bedingungen bereitet hat es im Durchschnitt die Zusammensetzung $4\text{CO}_3\text{Mg} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, welche sich durch nachstehende Konstitutionsformel anschaulich machen läßt:



Prüfung. Magnesium carbonicum soll sich in verdünnter Schwefelsäure unter reichlicher Entwicklung von Kohlendioxyd lösen. Die nunmehr Magnesiumsulfat enthaltende Lösung soll, nachdem sie mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einem Überschuß von Chlorammonium versetzt worden ist, auf Zusatz einer geringen Menge von Natriumphosphat einen weißen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat geben (Identitätsreaktion). Das Aufbrausen beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beweist das Vorhandensein von Kohlensäure, der entstehende weiße Niederschlag zeigt, daß eine Magnesiumverbindung vorliegt. — In Salzsäure soll es sich zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen. (Gelbfärbung = Eisen.) — Wird eine Probe mit Wasser gekocht, so soll das Filtrat beim Verdunsten nur einen ganz geringen, schwach alkalisch reagierenden Rückstand hinterlassen. Ein erheblicher, stark alkalisch reagierender Rückstand würde in den meisten Fällen aus Natriumkarbonat bestehender und auf mangelhaftes Auswaschen zurückzuführen sein. — Die 5prozentige, mit Hilfe von Essigsäure (unter Erwärmen) bereitete Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (würde Metalle, wie Kupfer, Blei, Zink, anzeigen). — Die nämliche Lösung darf mit Baryumnitrat nach Verlauf von 5 Minuten nur ganz schwach opalisierend getrübt sein. (Spuren von Chloriden sind gestattet.) — 20 ccm einer mit Hilfe von Salzsäure bereiteten wäßrigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — 0,5 g hinterlasse nicht weniger als 0,2 g Glührückstand (zeigt, daß das Präparat den richtigen Gehalt an Magnesiumoxyd und Kohlensäure besitzt); der Glührückstand, mit 20 ccm Wasser geschüttelt, liefere ein Filtrat, welches durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden darf (Calciumverbindungen; eine Spur ist gestattet, weil Calciumsalze die Magnesiumsalze stets begleiten).

Reaktionen auf Magnesiumverbindungen.

Aus Magnesiumsalzlösungen fallen Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Ammoniak weißes, gallertartiges Magnesiumhydroxyd. Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat und Ammoniumkarbonat fallen basische Magnesiumkarbonate. Diese Niederschläge sind in reinem Wasser unlöslich, lösen sich aber in einer hinreichenden Menge von Ammoniumsalzen (NH_4Cl). Bei Gegenwart genügender Mengen von letzteren bringen also die genannten Reagentien einen Niederschlag überhaupt nicht hervor.

Dagegen erzeugen lösliche Phosphate (PO_4HNa_2) in einer solchen, freies Ammoniak und Ammoniumchlorid enthaltenden Magnesiumsalzlösung einen weißen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, (PO_4MgNH_4), der in Säuren leicht löslich ist. — Zur Ausführung der Reaktion verfährt man am besten folgendermaßen: Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit Ammoniak zu, bis sie deutlich danach riecht, löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz einer genügenden Menge von Ammoniumchlorid und fügt nun der klaren Lösung Natriumphosphat hinzu. Ein sofort oder nach einiger Zeit entstehender weißer, kristalliniseher Niederschlag zeigt

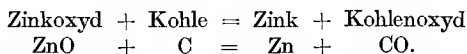
die Anwesenheit einer Magnesiumverbindung an. Die Kristalle zeigen unter dem Mikroskop die „Sargdeckelform“.

Zink.

Zincum. Zn = 65,4.

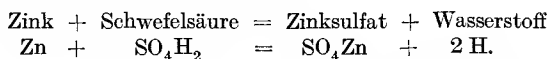
Das Zink kommt hauptsächlich als Zinkkarbonat, CO_3Zn , Galmei oder Lapis calaminaris, und als Zinksulfid, ZnS , Zinkblende vor. Wichtige Fundorte sind Schlesien, Westfalen, Belgien, Schweden, Sardinien.

Die Gewinnung aus den Erzen geschieht in der Weise, daß dieselben durch vorsichtiges Erhitzen (Rösten) bei Luftzutritt in Zinkoxyd übergeführt werden, welches dann, mit Kohle gemischt, der Destillation bei Weißglut unterworfen wird. Hierbei entzieht die Kohle dem Zinkoxyd den Sauerstoff und vereinigt sich mit letzterem zu Kohlenoxyd.

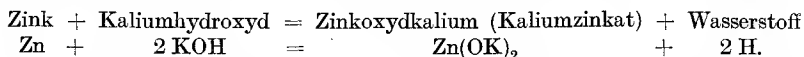


Das reduzierte metallische Zink destilliert bei etwa 950° über und wird in eisernen Vorlagen aufgefangen. — Cadmium, welches das Zink fast stets begleitet, verflüchtigt sich schon bei 760° , ist also in den zuerst übergehenden Anteilen vorhanden und kann durch fraktioniertes Auffangen vom Zink getrennt werden. Der kombinierte Reduktions- und Destillationsprozeß geschieht nach dem sogenannten belgischen Verfahren aus relativ kleinen röhrenförmigen Retorten aus feuerfestem Ton, von denen 50—150 Stück zu einem Ofen vereinigt sind. Beim schlesischen Prozeß benützt man Muffeln, welche zu 30—40 in einem Gewölbeofen stehen und von denen jede bis zu 2000 kg mit Kohle gemischtes Erz faßt.

Das Zink ist ein sprödes, bläulich-weißes, kristallinisches Metall, welches bei etwa 400° schmilzt und bei 950° destilliert. Sein spezifisches Gewicht ist = 7 bis 7,2. Von verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, wird es leicht gelöst unter Entwicklung von Wasserstoff (aus saurer Quelle) und Bildung der betreffenden Zinksalze.



Auch bei der Einwirkung konzentrierter wäßriger Ätzalkalien auf das Zink erfolgt in der Wärme Entwicklung von Wasserstoff (Wasserstoff aus alkalischer Quelle).



An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Zinkoxyd. An trockener Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig; bei Einwirkung von feuchter Luft wird es nur oberflächlich unter Bildung von basischem Zinkkarbonat verändert; auf Grund dieser wertvollen Eigenschaft, sich an der Luft nur wenig und oberflächlich zu verändern, findet das Zink vielfache technische Anwendung, z. B. als Zinkblech zu Bedachungen, zum Guß von Statuen und architektonischen Verzierungen, ferner zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht. Endlich ist es ein Bestandteil vieler wichtigen Legierungen, z. B. des Messings (3 T. Kupfer, 1 T.

Zink), des Tombaks (6 T. Kupfer, 1 T. Zink), des Argentans (Kupfer, Zink, Nickel in wechselnden Verhältnissen) und des unechten Blattgoldes (5,5 T. Kupfer, 1 T. Zink).

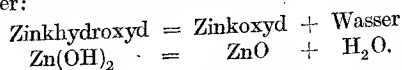
In der Pharmazie dient das Zink zur Darstellung der Zinkpräparate, ferner als Reagens, besonders zum Nachweis von Arsen durch das *Marshsche* Verfahren (s. S. 109). Für beide Zwecke ist es nicht notwendig, ein absolut reines Zink zu verwenden. Namentlich zur Erzeugung von Wasserstoff ist ein solches, welches die gewöhnlichen Verunreinigungen, in Spuren von Blei, Eisen, Zinn bestehend, enthält, dem reinen sogar vorzuziehen, weil es eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung gibt als das letztere. Unbedingt nötig aber ist es, daß das zur pharmazeutischen Verwendung gelangende Zink arsenfrei ist. Ein dieser Anforderung entsprechendes Material ist für präparative Arbeiten der „Zinkdraht“ des Handels. Dieser ist fast arsenfrei, da schon eine ganz geringe Verunreinigung mit Arsen das Zink spröde und das Ausziehen zu Draht unmöglich macht. Auch dünnes Zinkblech ist aus demselben Grunde fast stets arsenfrei. Dagegen gebraucht man zum Nachweis des Arsens im *Marshschen* Apparat unbedingt ein absolut arsenfreies Zink, wie es die Preislisten als „*Zincum metallicum, absolut arsenfrei*“, zur forensischen Analyse“ aufführen. — Im Falle man zur Entwicklung durch Zusatz eines Tropfens Platinbenützt, kann man die Entwicklung durch Zusatz eines Tropfens Platinchloridlösung beschleunigen. Der Platinchlorid wird hierbei zu metallischem Platin reduziert, welches nun mit dem Zink und der Säure zusammen wie ein galvanisches Element wirkt (ähnlich wirkt Kupfersulfat).

Die Untersuchung des Zinks auf einen etwaigen Arsengehalt geschieht in der Weise, daß man es im *Marshschen* Apparat mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergießt und den entwickelten Wasserstoff, wie unter Arsenwasserstoff angegeben (S. 109), prüft. Die Reinigung von arsenhaltigem Zink erfolgt in der Technik durch Schmelzen mit kleinen Mengen Magnesiumchlorid, wobei das Arsen sich als Arsentrichlorid verflüchtigt.

Zinkstaub, *Poussière*, heißt ein bei der Destillation des Zinks als Nebenprodukt erhaltenes bläulichgraues Pulver, welches ein Gemisch von Zinkoxyd mit metallischem Zink darstellt. Guter Zinkstaub soll 80—90 Proz. metallisches Zink enthalten. Er findet Anwendung zu Reduktionen in der unorganischen und organischen Chemie sowie als Anstrichfarbe.

In seinen Verbindungen ist das Zink zweiwertig.

Zinkhydroxyd, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, wird durch Ausfällen wäßriger Zinksalzlösungen mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak als weißer Niederschlag erhalten, welcher im Überschuß der genannten Fällungsmittel leicht löslich ist. Beim Erhitzen spaltet es sich in Zinkoxyd und Wasser:



Zinkoxyd, ZnO , *Zincum oxydatum*. Das unter dem Namen Zinkweiß oder Schneeweiß in den Handel kommende Zinkoxyd, im Arznei-

buche als *Zincum oxydatum crudum* aufgenommen, wird im großen in der Weise dargestellt, daß man Zink in Tonretorten bis zum Verdampfen erhitzt und die Dämpfe in Kammern treten läßt, durch welche ein starker Luftstrom streicht. Die Zinkdämpfe verbrennen mit dem Sauerstoff der Luft zu Zinkoxyd, welches von dem Luftstrom nach anderen Kammern fortgerissen wird, in denen es sich absetzt. Man erhält es so als ein zartes weißes Pulver, welches vielfache Anwendung als weiße Anstrichfarbe gefunden und zum Teil das giftige Bleiweiß ersetzt hat. Die Alchimisten bezeichneten es auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften und seiner Bildungsweise als *Lana philosophica*, *Nix alba*, *Nihilum album*, *Flores Zinci*.

Dieses Präparat dient ausschließlich dem äußerlichen Gebrauche und darf nicht zu Medikamenten für innerlichen Gebrauch verwendet werden.

Außer dem rohen Zinkoxyd hat das Arzneibuch noch ein reines unter dem Namen *Zincum oxydatum* aufgenommen. Dasselbe wird in der Weise dargestellt, daß man aus einer Zinksulfatlösung durch Natriumkarbonat basisches Zinkkarbonat fällt und dieses durch Dekantieren sorgfältig wäscht. Der abgepreßte und getrocknete Niederschlag wird alsdann so lange geglüht, bis eine Probe mit verdünnten Säuren nicht mehr aufbraust.

Beim Glühen zeigt das Zinkoxyd (sowohl das reine wie das rohe) die Eigentümlichkeit, daß es in heißem Zustande zitronengelb gefärbt ist, beim Erkalten aber wieder weiß wird.

Prüfung des *Zincum oxydatum crudum*. Es sei ein weißes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen sich gelb färbt (beim Erkalten aber wieder weiß wird). In verdünnter Essigsäure soll es sich ohne Aufbrausen lösen, also kein Zinkkarbonat enthalten. — Wird die essigsäure Lösung vorsichtig mit Natronlauge versetzt, so soll sich ein Niederschlag (von Zinkhydroxyd) bilden, der sich auf Zusatz eines Überschusses von Natronlauge zu einer klaren, ungefärbten Flüssigkeit löst. Eine Abscheidung von braunen Flocken würde eine Verunreinigung durch Eisen anzeigen. — 0,2 g *Zincum oxydatum crudum* in 2 ccm verdünnter Essigsäure unter Erwärmen gelöst, sollen nach dem Erkalten durch zugesetztes Kaliumjodid nicht verändert werden. Diese Reaktion bezieht sich auf eine etwaige Verunreinigung mit Bleiverbindungen, bei Gegenwart derselben würde sich auf Zusatz von Kaliumjodid gelbes Bleijodid ausscheiden. Das vorhergehende Erkaltenlassen ist deshalb vorgeschrieben, weil Bleijodid in heißem Wasser nicht ganz unlöslich ist, in heißen Lösungen also ein geringer Bleigehalt übersehen werden könnte.

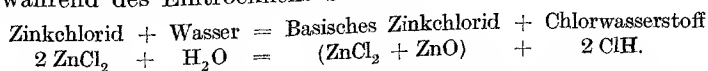
Prüfung des *Zincum oxydatum (purum)*. Es sei ein weißes, feines, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in verdünnter Essigsäure leicht auflöst. — Beim Erhitzen färbt es sich gelb (Identitätsreaktion wie vorher). — Werden 2 g Zinkoxyd mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure sowohl durch Baryumnitrat als durch Silbernitrat nur ganz schwach getrübt werden. Eine starke Trübung oder gar ein Niederschlag würde im ersten Falle einen zu hohen Gehalt an Sulfaten, im zweiten an Chloriden anzeigen; Spuren beider Verunreinigungen sind zugelassen. — In 10 Tl. verdünnter Essigsäure soll es sich ohne Aufbrausen lösen (Zinkkarbonat). — Die so erhaltene essigsäure Lösung soll auf Zusatz von Ammoniak im Überschusse klar und farblos bleiben (braune Färbung oder Flocken würden auf Eisen schließen lassen) und auf weiteren Zusatz von Ammoniumoxalat oder Natriumphosphat nicht getrübt werden. Eine durch Ammoniumoxalat entstandene Trübung würde Calcium-, eine durch Natriumphosphat hervorgerufene Calcium- oder Magnesiumverbindungen anzeigen; auf Zusatz von Schwefelwasser-

stoffwasser zu der ammoniakalischen Lösung soll sich ein reichlicher, rein weißer Niederschlag von Zinksulfid abscheiden. Eine dunkle Färbung des Niederschlages würde eine Verunreinigung durch fremde Metalle, z. B. Blei, Kupfer, Eisen, anzeigen.

Zinkchlorid, ZnCl_2 , *Zincum chloratum*, Chlorzink. Kleine Mengen dieses Präparates erhält man vorteilhaft durch Auflösen von reinem Zinkkarbonat oder Zinkoxyd in reiner Salzsäure und Eindampfen der klaren Lösung. Im großen wird es aus metallischem Zink in nachstehender Weise dargestellt:

Metallisches Zink wird mit Salzsäure übergossen und die Reaktion nötigenfalls durch Erwärmen unterstützt, doch muß bis zu Ende ein kleiner Überschuß metallisches Zink verbleiben. Die erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Chlor gesättigt, um vorhandenes Eisenoxydsulfid in Eisenoxydsalz überzuführen. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden und setzt in kleinen Portionen so lange reines Zinkoxyd hinzu, bis nichts mehr davon gelöst wird. Das Eisen fällt dabei als Eisenhydroxyd nieder; die Flüssigkeit wird filtriert, das Filtrat bei mäßigem Feuer in Porzellengefäßen möglichst rasch zur Trockne verdampft und noch warm in kleine, erwärmte Gläser gefüllt, deren Stopfen man paraffiniert.

Das Zinkchlorid bildet schwere weiße Salzmassen, die aus der Luft begierig Feuchtigkeit aufnehmen und zerfließen. In Wasser löst es sich leicht auf, doch ist die wäßrige Lösung in der Regel durch etwas basisches Zinkchlorid getrübt, welches sich durch Einwirkung von Wasser auf das Zinkchlorid während des Eintrocknens bildete.



Auf Zusatz von etwas Salzsäure verschwindet diese Trübung. Zinkchlorid ist auch in Alkohol löslich. — Erhitzt schmilzt das Zinkchlorid und kann dann ähnlich dem Höllenstein in Formen gegossen werden; bei etwa 730° destilliert es fast unzersetzt über. — In der Therapie dient das Zinkchlorid hauptsächlich als ein kräftiges Ätzmittel. In der Technik wird es angewendet zur Bereitung des Pergamentpapiers, als Kondensationsmittel zur Darstellung vieler chemischen Präparate. Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen dient es zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen und zu mancherlei Desinfektionszwecken.

Prüfung. Es sei ein weißes, an der Luft zerfließliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Erhitzt schmilzt es und bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich zum Teil in Form weißer Dämpfe. Der hinterbleibende Rückstand erscheint, solange er heiß ist, gelb gefärbt und besteht aus Zinkoxyd. — Die wäßrige Lösung soll sauer reagieren und auf Zusatz von Schwefelammonium einen weißen Niederschlag von Zinksulfid, ZnS , geben. Auf Zusatz von Silbernitrat soll weißes Chlorsilber ausfallen, auf Zusatz von Ammoniak weißes Zinkhydroxyd, Zn(OH)_2 ; beide Niederschläge müssen sich in einem Überschuß von Ammoniak vollkommen lösen. — Identitätsprüfungen.

Mit dem gleichen Gewicht Wasser soll das Zinkchlorid eine farblose, klare oder höchstens schwach getrübe Lösung geben. Eine Gelbfärbung könnte von Eisen herrühren, bei einem zu hohen Gehalt an basischem Zinkchlorid würde die Lösung deutlich trübe erscheinen. — Wird die so erhaltene Lösung mit dem 3fachen Volumen Alkohol versetzt, so soll ein etwa entstehender flockiger Niederschlag auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder verschwinden. Auch diese Reaktion nimmt Rücksicht auf einen zu hohen Gehalt an basischem Zinkchlorid. — Eine 10prozentige,

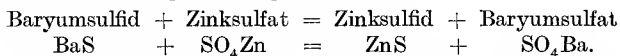
mit Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung soll auf Zusatz von Baryumnitrat keine Trübung geben (Sulfate). — Dieselbe Lösung soll auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sich nicht färben; eine dunkle Färbung könnte von Kupfer oder Blei herrühren. — 1 g Zinkchlorid soll mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak eine klare Lösung geben, aus welcher durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas im Überschuß ein rein weißer Niederschlag ausfallen soll. Die von diesem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit soll beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Der weiße Niederschlag besteht aus Zinksulfid, ZnS ; eine dunkle Färbung desselben würde auf eine Verunreinigung mit Eisen schließen lassen. Ein beim Glühen nicht flüchtiger Rückstand könnte von einer Verunreinigung oder Verfälschung durch Salze der Alkalien oder der alkalischen Erden (Calciumchlorid) herrühren.

Zinkbromid, ZnBr_2 , entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf Zink bei Rotglut und sublimiert in weißen Nadelchen.

Zinkjodid, ZnJ_2 , *Zincum jodatum*, entsteht durch Digerieren von 1 T. geraspelttem Zink mit 3 T. Jod und 10 T. Wasser. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich die wasserfreie Verbindung in Oktaedern aus. Eine Lösung dieses Salzes, mit Stärkelösung gemischt, findet in der analytischen Praxis unter dem Namen Zinkjodid-Stärkelösung Anwendung als Reagens auf salpetrige Säure und freies Chlor.

Zinksulfid, ZnS , **Schwefelzink**, kommt als **Zinkblende** natürlich vor. Künstlich wird es erhalten durch Fälln einer essigsäuren oder alkalischen Zinksalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein weißes, in Mineralsäuren, z. B. ClH , SO_4H_2 , NO_3H lösliches Pulver. In Essigsäure ist es unlöslich.

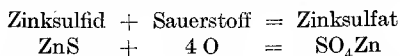
Es findet in Mischung mit Baryumsulfat unter dem Namen **Lithopone** Anwendung als Anstrichfarbe. Zur Darstellung von Lithopone läßt man Baryumsulfid auf Zinksulfat in wäßriger Lösung einwirken.



Zinkhydrosulfit, $\text{S}_2\text{O}_4\text{Zn}$, entsteht durch Einwirkung von Zink auf eine wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd (s. S. 81). Es dient zur Darstellung von Natriumhydrosulfit.

Zinksulfit, $\text{SO}_3\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$, *Zincum sulfurosum*, schwefligsaures Zink, wird durch Umsetzung konzentrierter wäßriger Lösungen von Zinksulfat und Natriumsulfit unter Abkühlung (in der Wärme entstehen basische Zinksulfite) als kristallinisches Pulver erhalten, welches in 600 T. Wasser löslich ist und als relativ ungiftiges Antiseptikum Verwendung findet.

Zinksulfat, $\text{SO}_4\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{O}$, *Zincum sulfuricum*, **Zinkvitriol**. Gewöhnliches Werkzink wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Entfernung des Eisens, wie unter Zinkchlorid beschrieben, mit Chlorwasser und reinem Zinkoxyd behandelt und nach dem Filtrieren zur Kristallisation eingedampft. — Im großen gewinnt man es meist durch gelindes Rösten der natürlich vorkommenden Zinkblende, ZnS , an der Luft



und nachheriges Auslaugen mit Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert aus der wäßrigen Lösung das Zinksulfat mit 7 Molekeln H_2O . Die Kristalle sind denen des Magnesiumsulfates (Bittersalzes) isomorph, unterscheiden sich von diesen aber dadurch, daß ihre wäßrige Lösung sauer reagiert.

Es sind farblose, an trockener Luft langsam verwitternde Kristalle,

die in weniger als der gleichen Menge Wasser (1:0,6) löslich, dagegen in Weingeist unlöslich sind. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und gibt mit Baryumnitrat einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag (Reaktion auf Schwefelsäure). — Natronlauge bringt in der wäßrigen Lösung einen weißen Niederschlag von Zinkhydroxyd, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, hervor, der sich aber im Überschuß des Fällungsmittels zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit löst, in der dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder ein weißer Niederschlag von Zinksulfid, ZnS , entsteht (Identitätsreaktion für Zink).

Prüfung. Eine Lösung von 0,5 g Zinksulfat in 10 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit soll klar sein (Trübung könnte von Aluminiumhydroxyd, gelbe Flöckchen könnten von Eisenhydroxyd herrühren) und mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser eine weiße Fällung von Zinksulfid geben (Identität). Die Fällung muß rein weiß sein; ist sie schmutzigweiß oder dunkel, so weist dies auf verunreinigende Metalle, Blei, Kupfer, hin. — Beim Versetzen mit Natronlauge soll Zinksulfat Ammoniak nicht entwickeln; dasselbe ist am Geruche zu erkennen und daran, daß es feuchtes rotes Lackmuspapier bläut. (Ammoniumsulfat.) — 2 ccm einer 10prozentigen Zinksulfatlösung sollen, mit 2 ccm Schwefelsäure vermischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, auch bei längerem Stehen eine gefärbte Zone nicht bilden. (Salpetersäure, die bisweilen in der Technik bei der Herstellung des Präparats verwendet wird.) — Die wäßrige 5prozentige Lösung soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden (Chloride). — Schüttelt man 2 g Zinksulfat mit 10 ccm Weingeist und filtriert nach 10 Minuten ab, so soll das Filtrat nach dem Verdünnen mit 10 ccm Wasser blaues Lackmuspapier nicht verändern. (Nachweis freier Schwefelsäure.) Letztere wird vom Weingeist gelöst, das Zinksulfat bleibt ungelöst.

Zinkkarbonat, CO_3Zn , kommt natürlich als *Galmei*, *Lapis calaminaris*, vor. Durch Fällern von Zinksalzlösungen mit Alkalikarbonaten, z. B. Natriumkarbonat, werden stets basische Zinkkarbonate von wechselnder Zusammensetzung erhalten (ähnlich dem basischen Magnesiumkarbonat, s. S. 188). Durch Glühen gehen dieselben in Zinkoxyd über.

Reaktionen auf Zinkverbindungen.

Natronlauge bringt in Zinksalzlösungen einen weißen Niederschlag von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ hervor, der im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist. — Schwefelwasserstoff fällt aus alkalischen oder essigsäuren Zinklösungen weißes Schwefelzink, welches in Salzsäure löslich ist. — Mit Kobaltnitrat geglüht, nehmen Zinksalze, besonders Zinkoxyd, eine schön grüne Färbung an (Rimanns Grün). — Zinkoxyd färbt sich beim Glühen zitronengelb und wird beim Erkalten wieder weiß.

Cadmium.

Cadmium. $\text{Cd} = 112,4$.

Das Cadmium begleitet das Zink in fast allen seinen Erzen. Da es leichter flüchtig ist als das Zink (es siedet schon bei 760°), so kann es bei der Gewinnung des letzteren durch fraktionierte Destillation erhalten werden, vgl. S. 190.

Es ist ein dem Zink äußerlich sehr ähnliches Metall, welches sich in

verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure nur schwierig, leicht aber in verdünnter Salpetersäure auflöst.

Das Cadmium wird aus seinen Salzlösungen durch metallisches Zink als metallisches Cadmium niedergeschlagen.

Von seinen Verbindungen seien erwähnt:

Cadmiumoxyd, CdO , wird durch Glühen vom Cadmiumnitrat als ein braunschwarzes Pulver erhalten.

Cadmiumchlorid, $\text{CdCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, erhält man durch Auflösen des Cadmiumoxydes in Salzsäure. Es ist dem Zinkchlorid sehr ähnlich.

Cadmiumjodid, CdJ_2 , wird dargestellt durch Einwirkung von Jod auf metallisches Cadmium bei Gegenwart von Wasser. Es findet Anwendung in der Photographie und als Reagens auf Alkaloide.

Cadmiumsulfat, $\text{SO}_4\text{Cd} + 3 \text{H}_2\text{O}$, wird durch Auflösen des Cadmiumoxydes in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet weiße, in Wasser lösliche, dem Zinksulfat ähnliche, sauer reagierende Kristallnadeln und wird bisweilen zu Augewässern verordnet.

Cadmiumsulfid, CdS , Schwefelcadmium, wird aus Cadmiumsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schön gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver gefällt. Es findet unter dem Namen „C a d m i u m g e l b“ oder „J a u n e b r i l l a n t“ Verwendung als gelbe Malerfarbe. Da das Cadmiumsulfid, ebenso wie das Arsensulfid, gelb gefärbt ist, außerdem auch aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, so könnten beide Verbindungen einmal miteinander verwechselt werden. Sie sind dadurch leicht zu unterscheiden, daß Cadmiumsulfid in Schwefelammonium unlöslich, Arsensulfid darin aber löslich ist.

Reaktion auf Cadmiumverbindungen.

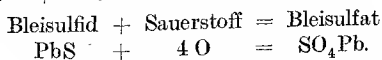
Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung gelbes, in Schwefelammonium unlösliches Cadmiumsulfid.

Blei.

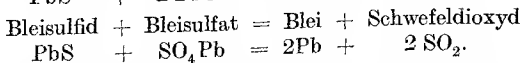
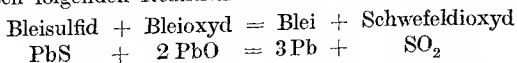
Plumbum. Pb = 206,9.

Das Blei findet sich in der Natur hauptsächlich als Bleisulfid, PbS , Bleiglanz, ferner als Bleikarbonat, CO_3Pb , Weißbleierz, als Bleichromat, CrO_4Pb , Rotbleierz, als Bleimolybdat, MoO_4Pb , Gelbbleierz, als Bleiwolframat, WO_4Pb , Scheelbleierz, als Bleisulfat, SO_4Pb ; Vitriolbleierz und in manchen anderen Erzen.

Zur Gewinnung des metallischen Bleies dient vorzugsweise der Bleiglanz. Bei dem Röstverfahren wird der Bleiglanz (Bleisulfid, PbS) in Flammöfen unter Luftzutritt so lange erhitzt (geröstet), bis ein Teil desselben in ein Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt ist:



Wird nun unter Luftabschluß die Temperatur erhöht, so entsteht durch Einwirkung des gebildeten Bleioxyds oder Bleisulfats auf das noch vorhandene Bleisulfid metallisches Blei nach folgenden Reaktionen:



Das ausgeschmolzene Blei sammelt sich an der Sohle des Ofens und wird durch einen Kanal oder „Stich“ abgezogen. Die gleichzeitig auftretende schweflige Säure wird gewöhnlich auf Schwefelsäure verarbeitet.

Das Blei ist ein bläulichgraues, sehr weiches, dehnbares Metall von geringer Festigkeit. Es schmilzt bei etwa 330°. Sein spezifisches Gewicht ist = 11,35. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Blei in trockener Luft beständig, an feuchter Luft oxydiert es sich oberflächlich unter Bildung von Bleihydroxyd, das durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft alsbald in basisches Bleikarbonat übergeht. An der Luft zum Schmelzen erhitzt, überzieht es sich zunächst mit einem dunkelgrauen Häutchen von Bleisuboxyd, Pb_2O , bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich in gelbes Bleioxyd, PbO .

Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, leicht löslich dagegen ist es in mäßig konzentrierter Salpetersäure. Essigsäure und Pflanzensäuren lösen Blei auf, wenn gleichzeitig der Sauerstoff der Luft einwirkt. (Ähnlich wie beim Kupfer, vgl. S. 204).

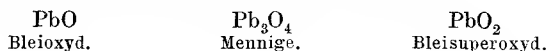
Einige Legierungen des Bleies mit anderen Metallen haben einen auffallend niedrigeren Schmelzpunkt als das Blei selbst. So schmilzt eine Legierung aus gleichen Teilen Blei und Zinn schon bei 186° und wird unter dem Namen „Schnelllot“ zum Löten benützt. — Eine andere, wegen ihrer Härte und geringen Abnützung geschätzte Legierung ist das zum Guß von Lettern benützte Lettern- oder Schriftmetall, welches aus 4 T. Blei und 1 T. Antimon besteht.

Die Verwendung des Bleies zu technischen Zwecken ist eine sehr ausgedehnte. Man benützt es in Form von Blechen, Röhren, Drähten überall da, wo es sich um Beständigkeit gegen Salzsäure oder Schwefelsäure handelt, z. B. in Schwefelsäurefabriken. Ferner werden Bleiröhren für Wasserleitungen benützt. Metallisches Blei wird von kalkhaltigem Wasser fast gar nicht angegriffen, da sich in den Röhren sehr bald ein Überzug von unlöslichen Kalksalzen bildet, der eine Auflösung von Blei verhindert. Dagegen ist häufig beobachtet worden, daß von kalkarmem, kohlensäurereichem Wasser Blei nicht unerheblich gelöst wird. Das Bleischrot wird dargestellt, indem man arsenhaltiges Blei (ca. 0,3 Proz. Arsen) in geschmolzenem Zustande von Türmen herab durch siebförmige Öffnungen in Wasser fallen läßt.

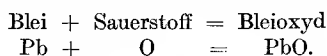
Alle Bleiverbindungen wirken auf den tierischen Organismus als Gifte. Gegenmittel sind schwefelsaure Salze (z. B. Glaubersalz), welche die löslichen Bleiverbindungen in unlösliches Bleisulfat umwandeln und so für den Organismus weniger schädlich machen.

In seinen Verbindungen ist das Blei zwei- und vierwertig, in den Salzen nur zweiwertig (abgesehen von den Salzen der Bleisäure).

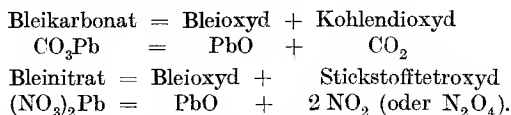
Bleioxyde. Mit Sauerstoff gibt das Blei verschiedene Oxyde, von denen drei für uns von Wichtigkeit sind, nämlich:



Bleioxyd, PbO , *Plumbum oxydatum*, *Lithargyrum*, Bleiglätte, wird gewonnen durch andauerndes Erhitzen von geschmolzenem Blei an der Luft in großen Treibherden (s. unter Silber S. 209).



Erhitzt man das gebildete Bleioxyd zum Schmelzen und läßt es dann erkalten, so zerfällt es in glänzende, rhombische Schuppen und wird in diesem Zustande „Bleiglätte oder Lithargyrum“ genannt und je nach der Farbe als Silberglätte oder Goldglätte bezeichnet. — Außerdem kommt in den Handel noch ein als „Massicot“ bezeichnetes Präparat, welches ein hellgelbes Pulver darstellt. Dasselbe wird durch Glühen von Bleikarbonat oder Bleinitrat in der Weise gewonnen, daß man ein Schmelzen des gebildeten Bleioxydes vermeidet.



Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Bleioxyd ein stark basisches Oxyd. Es absorbiert aus der Luft Kohlensäure und erteilt Wasser, indem Spuren davon sich zu Bleihydroxyd lösen, alkalische Reaktion. Es verseift ähnlich wie andere starke Basen (z. B. KOH, NaOH) die Fette und Öle (s. Organische Chemie: „Pflaster“).

Technisch findet es ausgedehnte Anwendung zur Fabrikation von Kristallglas, für Glasuren von Tonwaren, als Anstrichfarbe (Massicot), zur Darstellung von Mennige, Bleizucker, Firnissen, Kitten u. dgl.

Prüfung. Es sei ein rötlich gelbes Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit vollständig auflöst; aus der salpetersauren Lösung fällt Schwefelwasserstoff schwarzes Bleisulfid, PbS , verdünnte Schwefelsäure weißes Bleisulfat, SO_4Pb , welches letztere in Natronlauge löslich ist. (Identitätsreaktionen für Blei.)

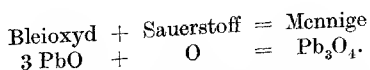
Beim Glühen (in einem Porzellantiegel) sollen 100 T. höchstens 1 T. Glühverlust geben. Es entspricht dies einem Gehalt von etwa 5 Proz. basischem Bleikarbonat. Ein größerer Glühverlust würde einen höheren Gehalt anzeigen. — Wird aus der salpetersauren Lösung das Blei mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt,

so soll das Filtrat auf Zusatz eines Überschusses an Ammoniak nur ganz geringe bläuliche Färbung annehmen (von Kupfer herrührend), ebenso soll nur ein ganz geringer bräunlicher Niederschlag sich bilden (aus Eisenhydroxyd bestehend). — Werden 5 g Bleiglätte mit 5 ccm Wasser geschüttelt, darauf allmählich 20 ccm verdünnte Essigsäure zugegeben und längere Zeit erhitzt, so soll der in Essigsäure unlösliche Rückstand nicht mehr als 0,05 g oder 1,0 Proz. betragen. Die Bestimmung wird mit einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter vorgenommen. In Essigsäure unlösliche Verunreinigungen sind metallisches Blei, Bleisulfat, Sand.

Von allen Handelssorten ist allein die sogenannte „präparierte englische Bleiglätte“ (welche übrigens in Deutschland und zwar aus metallischem Blei gewonnen wird), den Anforderungen des Arzneibuches genügend, während Massicot in den seltensten Fällen probehaltig ist.

Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, wird durch Ätzalkalien aus Bleisalzlösungen als weißer Niederschlag gefällt. Es ist in Wasser etwas löslich und erteilt demselben alkalische Reaktion. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an und geht allmählich in basisches Bleikarbonat über. Beim Glühen spaltet es sich in Wasser und Bleioxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$.

Mennige, Pb_3O_4 , *Minium*, wird in der Großindustrie durch 20- bis 24stündiges Erhitzen (Brennen) von Bleiglätte oder Massicot bei Luftzutritt in tönernen Muffeln bis zu schwacher Rotglut (300—400°) gewonnen. Dabei entsteht die Mennige aus dem Bleioxyd durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft.



Sie ist ein schön rotes, in Wasser unlösliches Pulver. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach läßt sie sich auffassen als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd: $2 \text{ PbO} + \text{PbO}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4$, oder als Bleisalz der Bleisäure, PbO_4Pb_2 (s. S. 200).

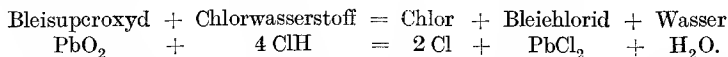
Beim Erwärmen der Mennige mit Salzsäure werden Bleichlorid und freies Chlor gebildet, letzteres durch Einwirkung der Bleisäure auf die Salzsäure. Wird Mennige mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so geht nur das Bleioxyd in Lösung und Bleisuperoxyd bleibt als braunes Pulver zurück. Letzteres kann ebenfalls in Lösung gebracht werden, wenn man ein Reduktionsmittel (z. B. Oxalsäure oder Zucker) hinzufügt.

Die Mennige dient in der Pharmazie zur Bereitung einiger Pflaster (z. B. des Emplastrum fuscum). In der Technik wird sie verwendet zur Fabrikation von Bleiglas und von Zündhölzern, zur Darstellung von Kitten und als Malerfarbe.

Prüfung. Es sei ein schweres, rotes Pulver, das in Wasser unlöslich ist. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt es Chlor. Aus der salzsauren Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Kristalle von Bleichlorid aus (Identitätsreaktion).

2,5 g Mennige werden mit 0,5 g kristallisierter Oxalsäure innig verrieben. Diese Mischung wird langsam in 10 ccm heiße Salpetersäure eingetragen und mit 25 ccm siedendem Wasser allmählich vermischt. Es soll vollständige Lösung eintreten oder höchstens ein nicht über 0,035 g betragender Rückstand (= 1,4 Proz. der Mennige) hinterbleiben (Sand und andere unlösliche Verunreinigungen).

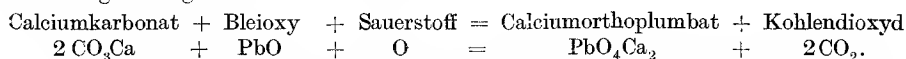
Bleisuperoxyd, PbO_2 , *Plumbum hyperoxydatum*, hinterbleibt beim Ausziehen der Mennige mit verdünnter Salpetersäure als braunes, in verdünnter Salpetersäure unlösliches Pulver. Es bildet sich beim Laden der Bleiakumulatoren an der Anode. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es Chlor.



In Salpetersäure ist es unlöslich; durch Zusatz von Oxalsäure oder Zucker aber wird es beim Erwärmen mit Salpetersäure leicht gelöst.

Das Bleisuperoxyd findet Anwendung in der Zündholzfabrikation und bei der Darstellung verschiedener Anilinfarben.

Orthobleisäure, PbO_4H_4 oder $\text{Pb}(\text{OH})_4$, ist die dem Bleisuperoxyd entsprechende Säure. Ihr Calciumsalz, PbO_4Ca_2 Calciumorthoplumbat, entsteht beim Überleiten von Luft oder Sauerstoff über ein Gemisch von Calciumkarbonat und Bleioxyd bei mäßiger Rotglut.



Das Calciumsalz ist ein schweres, gelbrotes Pulver, welches beim Erhitzen im Kohlensäurestrom Sauerstoff abgibt und deshalb zur Darstellung von Sauerstoff dienen kann. Es findet Verwendung zur Herstellung von Zündhölzern.

Bleichlorid, PbCl_2 , *Plumbum chloratum*, Chlorblei, wird durch Versetzen einer konzentrierten Bleisalzlösung mit Salzsäure als weißer Niedererschlag erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Dagegen löst sich 1 T. in 30 T. siedendem Wasser und kristallisiert beim Erkalten der Lösung in glänzenden weißen Nadeln aus. — In der Pharmazie wird es bisweilen als Zusatz zu Höllensteinstiften benützt. 2—3 Proz. dieses Salzes verleihen den Höllensteinstiften eine für manehe Zwecke erwünschte Härte und Festigkeit.

Bleijodid, PbJ_2 , *Plumbum jodatum*, Jodblei, scheidet sich beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Kaliumjodid als goldgelber Niedererschlag aus. 1 T. löst sich in etwa 1500 T. kaltem und 200 T. siedendem Wasser und kristallisiert aus der heißen Lösung in schönen gelben Schuppen aus. In Kaliumjodid und in Ammoniumchlorid ist es, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich. Beim Glühen des Bleijodids an der Luft entweichen violette Joddämpfe, und es hinterbleibt Bleioxyd.

Bleisulfid, PbS , *Plumbum sulfuratum*, Schwefelblei, kommt natürlich als Bleiglanz vor und kann künstlich durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag erhalten werden. Es ist in Alkalien und in verdünnten Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, unlöslich.

Bleisulfat, SO_4Pb , *Plumbum sulfuricum*, schwefelsaures Blei, fällt als weißer Niedererschlag aus Bleisalzlösungen durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder von Lösungen der Sulfate, z. B. Natriumsulfat. In Alkohol oder verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich, in Wasser schwer löslich; leicht löslich dagegen in Natronlauge oder in basisch weinsaurem Ammonium*). Durch diese Reaktion unterscheidet es sich leicht von dem in Säuren unlöslichen Baryumsulfat. — In konzentrierter Schwefelsäure ist es etwas löslich, fällt aber beim Verdünnen derselben mit Wasser vollkommen aus, wenn man die Mischung stehen läßt. Es ist dies für viele Präparate, bei deren Darstellung rohe Schwefelsäure zur Verwendung gelangt, von Wichtigkeit.

Bleinitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, *Plumbum nitricum*, salpetersaures Blei, wird durch Lösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten

*) Unter basisch weinsaurem Ammonium versteht man eine Mischung von Weinsäure mit überschüssigem Ammoniak.

und bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Es dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Bleiverbindungen.

Neutrales Bleikarbonat, CO_3Pb , kommt natürlich als **Weißbleierz** vor und kann künstlich durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Ammoniumkarbonat erhalten werden.

Basisches Bleikarbonat, *Cerussa* oder **Bleiweiß**. Dasselbe wird im Prinzip durch Umwandlung von basischem Bleiacetat in basisches Bleikarbonat dargestellt. Im Verlaufe der Zeit haben sich mehrere verschiedene Methoden zur Erzeugung von Bleiweiß herausgebildet, welche voneinander physikalisch nicht unerheblich abweichende Produkte liefern. Die wichtigsten sind das holländische, deutsche, französische und englische Verfahren.

Die holländische Methode. Man benützt dabei etwa 25 cm hohe, glasierte Tontöpfe, welche in einem Drittel ihrer Höhe Spitzenansätze haben, auf welche spiralförmig aufgerollte Bleibleche gestellt werden. Auf den Boden der Töpfe bringt man etwas Essig, bedeckt die Töpfe mit Bleiplatten, stellt sie in Reihen über oder nebeneinander auf und deckt das Ganze mit ausgenützter Lohe oder mit Dünger zu. Bei der Verwesung dieser letzteren entwickelt sich Wärme, durch welche der Essig verdampft. Unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft entsteht basisches Bleiacetat, welches durch das bei der Zersetzung der organischen Substanzen gleichfalls entstehende Kohlendioxyd in basisches Bleikarbonat umgewandelt wird. Nach etwa 4 Wochen nimmt man die Bleirollen heraus, klopft das gebildete Bleiweiß ab und reinigt es durch Ausziehen mit Wasser (um Bleiacetat zu entfernen) und Schlämmen. Die Bleistreifen gelangen wieder in die Töpfe zurück und machen dasselbe Verfahren bis zur fast völligen Auflösung durch. — Das so erhaltene Bleiweiß ist sehr hoch geschätzt, weil es eine bedeutende Deckkraft besitzt.

Nach der deutschen Methode werden winklig gebogene Bleiplatten in geheizten Räumen aufgehängt, in die man Essigdämpfe und Kohlendioxyd einleitet. In manchen Gegenden benützt man als Kohlensäurequelle auch gärende Flüssigkeiten, z. B. Most. Nach einiger Zeit wird das gebildete Bleiweiß gesammelt und gleichfalls durch Waschen und Schlämmen gereinigt. Es ist in seiner Qualität dem nach holländischer Methode erhaltenen gleichwertig.

Französische Methode. Durch Einwirkung von Essig auf überschüssige Bleiglätte wird eine konzentrierte Lösung von basischem Bleiacetat (eine Art *Liquor Plumbi subacetici*) dargestellt, welche durch Einpressen von Kohlensäureanhydrid in basisches Bleikarbonat übergeführt wird.

Englische Methode. Dieselbe ist der französischen durchaus ähnlich, nur wird die Lösung des basischen Bleiacetates durch Kochen von neutralem Bleiacetat mit Bleioxyd (also wie unser *Liquor Plumbi subacetici*) dargestellt. Die nach dem französischen und englischen Verfahren dargestellten Präparate besitzen geringere Deckkraft als die erstbeschriebenen und sind daher weniger geschätzt.

Das Bleiweiß ist ein weißes, schweres, leicht abfärbendes, in Wasser unlösliches Pulver. In Säuren löst es sich unter Kohlensäureentwicklung zu den betreffenden Salzen auf. Durch Erhitzen zerfällt es in Bleioxyd und Kohlendioxyd und Wasser. Die im Handel vorkommenden Sorten haben wechselnde Zusammensetzung. Das Arzneibuch hat durch die Forderung, daß der Glührückstand nicht weniger als 85 Proz. betragen soll, ausgedrückt, daß das von ihm aufgenommene Bleiweiß die Zusammensetzung $2\text{CO}_3\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$ haben soll; in der Tat ist dies die durchschnittliche Zusammensetzung der guten Sorten. — Unter dem Namen **Kremsers**

weiß kommt ein mit Hilfe von Leimwasser in Stücke geformtes Bleiweiß im Handel vor. — Perlweiß ist durch Indigo bläulich gefärbtes Bleiweiß. Hamburger oder Venezianerweiß sind mehr oder minder mit Baryumsulfat gemischte Bleiweißsorten.

Prüfung. Das Bleiweiß sei entweder ein schweres weißes Pulver, oder bilde leicht zerreibliche, schwere, weiße Massen. In Wasser soll es unlöslich sein, in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure sich unter Aufbrausen lösen. In einer solchen Lösung soll sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoff ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid, PbS , auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein weißer Niederschlag von Bleisulfat, SO_4Pb , bilden (Identitätsreaktionen).

Man löse etwa 0,5 g Bleiweiß (zuletzt unter Erwärmen) in verdünnter Essigsäure, verdünne die Lösung mit Wasser und filtriere. Man fällt alsdann die filtrierte Lösung mit Schwefelwasserstoff im Überschuß, filtriert wiederum und verdampft das Filtrat. Es soll ein wägbarer Rückstand nicht hinterbleiben, andernfalls sind Calcium-, Strontium- oder Baryumkarbonat zugegen.

In einer Mischung von 2 cem Salpetersäure und 4 cem Wasser soll 1 g Bleiweiß sich entweder vollkommen lösen oder höchstens 0,01 g (= 1 Proz.) Rückstand hinterlassen, der aus Bleisulfat oder Sand (bei verfälschten Sorten auch aus Baryumsulfat oder Gips) bestehen kann. — In der salpetersauren Lösung bringt Natronlauge einen weißen Niederschlag von Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, hervor, der sich im Überschuß von Natronlauge wieder auflöst. Wird diese alkalische Bleilösung mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, so darf sich keine bleibende Trübung bilden. Diese Prüfung bezieht sich auf eine eventuelle Verfälschung mit Baryumkarbonat; wie unter Bleisulfat angegeben, unterscheiden sich die Sulfate des Bleies und des Baryums dadurch, daß letzteres in Natronlauge unlöslich, ersteres darin aber löslich ist. — Wird aus der alkalischen Lösung das Blei durch einen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, so soll das Filtrat durch Kaliumferrocyanid nicht verändert werden (weiße Trübung = Zink, Blaufärbung = Eisen, Rotfärbung = Kupfer).

Beim Glühen sollen 100 T. Bleiweiß etwa 85 T. Bleioxyd hinterlassen. Damit fordert, wie schon erwähnt, das Arzneibuch ein Bleiweiß, welches etwa der Formel $2CO_2Pb + Pb(OH)_2$ entspricht. Das Glühen wird in einem Porzellantiegel vorgenommen. Bei der Verfälschung durch Baryumkarbonat oder Baryumsulfat ist der Glühverlust geringer.

Das Bleiweiß findet in sehr großen Mengen Anwendung als Anstrichfarbe. Obgleich es ziemlich giftig ist, kann die Verwendung doch kaum eingeschränkt werden, weil kein anderes Präparat eine so vorzügliche Grundlage für Anstrichfarben besitzt als das Bleiweiß. Es wird nicht nur für weiße Anstriche verwendet, sondern auch mit anderen Farben gemischt.

Als fast ungiftiger, aber nicht vollwertiger Ersatz für Bleiweiß dienen besonders Zinkweiß und Lithopone (s. S. 194).

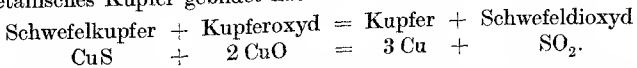
Reaktionen auf Bleiverbindungen.

Schwefelsäure fällt weißes Bleisulfat, das in Natronlauge oder basisch weinsaurem Ammonium (s. S. 200) löslich ist. — Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Bleisulfid, das in Salpetersäure löslich ist. — Chromsaure Salze geben gelbes Bleichromat, das in Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren und in Natronlauge löslich ist. — Kaliumjodid fällt gelbes Bleijodid, das in viel heißem Wasser oder in einem Überschuß von Kaliumjodid, ferner in Ammoniumchlorid löslich ist.

Kupfer.*Cuprum.* Cu = 63,6.

Das Kupfer findet sich gediegen in Nordamerika, Cornwall, Sibirien, Schweden und anderen Gegenden. Ferner findet es sich als Kupferoxydul Cu_2O , Rotkupfererz, als Kupferoxyd CuO , Schwarzkupfererz, als Schwefelkupfer Cu_2S , Kupferglanz und CuS , Kupferindig. Ferner als Schwefelkupfer + Schwefeleisen $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$, Buntkupfererz, als basisches Kupferkarbonat $2\text{CO}_3\text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2$, Kupferlasur und $\text{CO}_3\text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2$, Malachit. Ferner ist es enthalten in den Fahlerzen und vielen anderen Mineralien. Kleine Mengen Kupfer kommen als normale Bestandteile auch in Pflanzen, z. B. im Kakao vor; auch die roten Schwungfedern des Bananenfressers (*Turaco*) enthalten kleine Mengen von Kupfer. Das Kupfer wurde im Altertum vorzugsweise von Cypern bezogen; es erhielt daher den Namen „*aes cyprium*“, woraus schließlich *Cuprum* wurde.

Die Gewinnung des Kupfers aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen ist einfach; diese werden geröstet, hierauf wird durch Erhitzen mit Kohle das metallische Kupfer ausgeschmolzen. — Viel komplizierter gestaltet sich dagegen die Verarbeitung der Schwefel und Eisen enthaltenden Kupfererze, aus denen gegenwärtig die Hauptmenge des verbrauchten Kupfers gewonnen wird. Nach dem am meisten verbreiteten, sogenannten englischen Verfahren werden die zerkleinerten Erze zunächst an der Luft geröstet, bis ein Teil des Schwefelkupfers und des Schwefeleisens zu Kupferoxyd bezw. Eisenoxyd verbrannt ist. Das Röstgut wird dann wiederholt mit kieselensäurehaltigen Zuschlägen geschmolzen, wobei das noch vorhandene Schwefeleisen sich mit dem gebildeten Kupferoxyd zu Schwefelkupfer und Eisenoxyd umsetzt; letzteres geht in die Schlacken über. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man den sogenannten Kupferstein, im wesentlichen ein Gemenge von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd. Dieses wird nun mehrmals geglüht, bis sich ähnlich wie bei der Gewinnung des Bleies metallisches Kupfer gebildet hat.



Das so erhaltene Blaskupfer ist noch stark verunreinigt, infolgedessen noch sehr brüchig und wird behufs der Reinigung dem „Polen“ unterworfen. Diese Operation besteht darin, daß das Kupfer geschmolzen, mit Kohlenpulver bedeckt und mit einer birkenen Stange so lange umgerührt wird, bis eine entnommene Probe die gewünschte Zähigkeit und Dehnbarkeit besitzt. Ist dies der Fall, so wird es in eiserne Formen ausgegossen.

Das reinste technische Kupfer wird gegenwärtig durch Elektrolyse von Kupfersalzlösungen dargestellt. Es enthält etwa 99,9 Proz. metallisches Kupfer und wird besonders zu Leitungen für elektrische Anlagen verbraucht.

Das Kupfer ist ein rotes, glänzendes, sehr dehnbares Metall. Es schmilzt bei etwa 1050° . Sein spezifisches Gewicht ist = 8,9. An trockener Luft bleibt es unverändert und behält seinen Metallglanz bei. An feuchter Luft dagegen überzieht es sich allmählich mit einer grünen Schicht von basischem Kupferkarbonat, die vom Laien fälschlich „Grünspan“ genannt wird. Der auf Bronzestatuen sich bildende grüne Überzug besteht im wesentlichen

aus derselben Verbindung und führt den Namen „Patina“. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert sich das Kupfer zu abblättern dem rotem Kupferoxydul Cu_2O , bei längerem Erhitzen zu schwarzem Kupferoxyd CuO .

Wegen seiner hohen Politurfähigkeit und der leichten Bearbeitung dient das Kupfer zu einer großen Anzahl von Gebrauchsgegenständen. Wegen seiner guten Leitungsfähigkeit für Elektrizität wird es als Kupferdraht in großen Mengen für elektrische Kabel etc. gebraucht.

Von seinen Legierungen seien erwähnt Messing, aus 1 T. Zink und 3 T. Kupfer bestehend. Wird die Menge des Kupfers erhöht, so erhält man Tombak.

Mit Zinn legiert, bildet das Kupfer die sogenannten Bronzen, z. B. die Kanonenbronze. Auch das Glockenmetall enthält Kupfer und Zinn und ist daher eine Bronze.

Das viel verarbeitete Neusilber oder Argentan besteht aus Kupfer, Zink und Nickel. Das sogenannte Talmigold besteht aus etwa 90—95 Proz. Kupfer und 5—10 Proz. Aluminium. Die deutschen Kupfermünzen bestehen aus 95 Proz. Kupfer, 4 Proz. Zinn und 1 Proz. Zink.

Reines Kupfer wird bisweilen in der Homöopathie verordnet. Man erhält es am einfachsten, wenn man einen blankgescheuerten eisernen Nagel in eine konzentrierte Cuprisulfatlösung stellt. Nach einiger Zeit hat sich Kupfer in Form eines braunen Pulvers am Eisen abgesetzt. Ebenso wie Eisen wirkt auch Zink.

Bei der Elektrolyse wird aus Kupferlösungen metallisches Kupfer am negativen Pol abgeschieden. Dieses Verhalten hat zur Begründung eines wichtigen Industriezweiges, der Galvanoplastik, Veranlassung gegeben.

Wichtig ist das Verhalten des Kupfers Säuren gegenüber. — In konzentrierter heißer Schwefelsäure löst es sich zu Cuprisulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd (s. S. 71). In Salpetersäure, verdünnter wie konzentrierter, ist es leicht löslich unter Bildung von Cuprinitrat und Stickoxyd. In allen anderen verdünnten und luftfreien Säuren dagegen ist es unlöslich. Enthalten die Säuren aber Luft aufgelöst, und dies ist stets der Fall, wenn sie nicht vorher längere Zeit zum Sieden erhitzt wurden, oder kann bei der Einwirkung der Säuren gleichzeitig Luft zutreten, so wird Kupfer gelöst unter Bildung der betreffenden Salze. Es erklärt sich hieraus der Umstand, daß in blanken kupfernen Gefäßen Nahrungsmittel und saure Flüssigkeiten (Pflanzensäfte) wohl gekocht werden können, daß sie aber darin nicht erkalten dürfen. Bei der Operation des Kochens nämlich wird die Luft ausgetrieben, so daß die luftfreien Säuren nicht lösend auf das Kupfer wirken können, während des Erkalstens dagegen wird wieder Luft aufgenommen und dann Kupfer von den Säuren gelöst.

Das Kupfer ist in seinen Verbindungen einwertig und zweiwertig.

Die vom einwertigen Kupfer sich ableitenden Verbindungen werden als Cuproverbindungen oder Kupferoxydulverbindungen, die vom zweiwertigen Kupfer sich ableitenden als Cuprerverbindungen oder Kupferoxydverbindungen

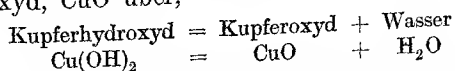
bezeichnet. Die Cuprosalze sind meist ungefärbt und in Wasser unlöslich, die Cuprisalze dagegen sind in Wasser löslich, in wasserhaltigem Zustande blau oder grün gefärbt, wasserfrei zum Teil farblos.

Cuprooxyd, Cu_2O , Kupferoxydul, *Cuprum oxydulatum*, kommt in der Natur als Rotkupfererz vor und kann künstlich durch Reduktion einer alkalischen Kupferlösung (s. Cuprihydroxyd) mittels Traubenzucker als ein rotes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten werden. Es wird auch durch Schmelzen von Kupferchlorür mit Natriumkarbonat und Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhalten. Die auf neuen Kupferblechen meist befindliche matte, rote Oberflächenschicht besteht aus Kupferoxydul. Verwendung findet das Kupferoxydul zur Herstellung von rotem Glas und roten Glasuren, sowie als Anstrichfarbe für Schiffsböden, um das Anwachsen von Pflanzen, Muscheln etc. zu verhindern.

Cuprohydroxyd, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ (oder $4\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$), Kupferhydroxydul wird durch Versetzen einer Cuprosalzlösung mit Kali- oder Natronlauge in der Kälte als kanariengelber Niederschlag erhalten. Aus Cuprohydroxyd bestehen die gelben Streifen, welche bisweilen zu Anfang des Nachweises von Zucker mittels Fehlingscher Lösung auftreten. An der Luft ist das Kupferhydroxydul sehr wenig beständig, es oxydiert sich leicht zu Kupferoxyd und Kupferhydroxyd.

Cuprioxyd, CuO , Kupferoxyd, *Cuprum oxydatum*. Technisch wird es dargestellt durch Glühen von Kupferspänen an der Luft oder durch Erhitzen von Kupfernitrat. Die so erhaltenen Präparate sind aber nur selten rein; für medizinische Zwecke ist das Kupferoxyd darzustellen durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Natriumkarbonat und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Kupferkarbonates. Es ist ein schwarzes, amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Säuren und in Ammoniak löst. Eine Lösung in letzterem heißt *Schweizersches Reagens* und hat die Eigenschaft, Zellulose (Papier, Baumwolle) aufzulösen. Kupferoxyd findet Anwendung in der organischen Elementaranalyse und in der Glas- und Tonindustrie zur Erzeugung von blaugrünem Glas und Glasuren.

Cuprihydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Kupferhydroxyd wird durch Versetzen einer Cuprisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge als gallertartiger, hellblauer Niederschlag erhalten. Es ist in Säuren leicht löslich, ebenso löst es sich in Ammoniak; die letztere Lösung ist tiefblau gefärbt. Beim Erwärmen spaltet das Kupferhydroxyd schon unterhalb 100° Wasser ab und geht in schwarzes Kupferoxyd, CuO über,



welches man auch direkt durch Fällen siedender Lösungen von Cuprisalzen mit ätzenden Alkalien erhalten kann.

Gewisse organische Verbindungen, wie weinsaure Salze, Glycerin, Mannit u. a., besitzen die Fähigkeit, das Kupferhydroxyd zu lösen und dessen beim Erhitzen sonst erfolgende Spaltung in Wasser und Kupferoxyd zu verhindern.

Versetzt man eine Kupfersulfatlösung mit einem Überschuß von Kalilauge, so bildet sich ein voluminöser blauer Niederschlag von Kupferhydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Wird nun die Flüssigkeit erwärmt, so spaltet sich bei ca. 80° das blaue Kupferhydroxyd in Wasser und schwarzes Kupferoxyd. — Fügt man jedoch vor dem Erhitzen der das Kupferhydroxyd enthaltenden Flüssigkeit eine hinreichende Menge weinsaures Salz (*Tartarus natronatus*) oder Glycerin oder Mannit hinzu, so erhält man eine tief blaue gefärbte Lösung, welche erhitzt werden kann, ohne daß Abscheidung von Kupferoxyd eintritt. Eine solche alkalisch weinsaure Lösung von Kupferhydroxyd wird unter dem Namen *Fehlingsche Lösung* als Reagens auf Traubenzucker benützt. — Fügt man nämlich der *Fehlingschen Lösung* unter Erwärmen ein Reduktionsmittel, z. B. Traubenzucker zu, so scheidet sich rotes Kupferoxydul Cu_2O aus, zuweilen bildet sich auch erst gelbes Kupferhydroxydul.

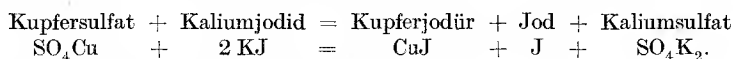
Kupferhydroxyd findet unter dem Namen *Bremmerblau* Anwendung als Malerfarbe. *Neuwiederblau* oder *Kalkblau* ist ein Gemisch von Kupferhydroxyd mit Calciumsulfat.

Caprochlorid, CuCl , *Kupferchlorür*. Bildet sich als weißes kristallinisches Pulver bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kupferoxydul. In Wasser ist es unlöslich, löslich in Salzsäure und in konzentrierten Lösungen von Natriumchlorid oder Kaliumchlorid.

Cuprichlorid, CuCl_2 , *Kupferchlorid*, *Cuprum chloratum*, wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure erhalten und kristallisiert aus konzentrierten wäßrigen Lösungen mit 2 Molekeln H_2O in hellgrünen Nadeln. In Wasser ist es leicht löslich.

Cuprobromid, CuBr , *Kupferbromür*, ist dem Kupferchlorür sehr ähnlich und bildet sich durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Kupferoxydul.

Cuprojodid, CuJ , *Kupferjodür*, entsteht als weißer Niederschlag auf Zusatz von Kaliumjodid zu einer Lösung von Kupfersulfat unter gleichzeitiger Ausscheidung von freiem Jod.

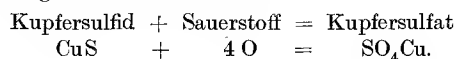


Es wird erhalten als Zwischenprodukt bei der Gewinnung von Jod in Südamerika aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters (s. S. 42).

Cuprosulfid, Cu_2S , *Halbschwefelkupfer*, findet sich in der Natur als *Kupferglanz*. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefel im berechneten Verhältnis oder durch Erhitzen von Kupfersulfid im Wasserstoffstrom.

Cuprisulfid, CuS , *Schwefelkupfer*, kommt natürlich als *Kupferindig* vor und wird aus Kupfersalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag gefällt, der in Salpetersäure und auch in Kaliumcyanid löslich ist. Frisch gefällt bzw. im feuchten Zustande oxydiert es sich an der Luft leicht zu Cuprisulfat, SO_4Cu .

Cuprisulfat, SO_4Cu , *Kupfersulfat*, *Cuprum sulfuricum*, *Kupfervitriol*, *schwefelsaures Kupfer*, wird im großen dargestellt durch Rösten von schwefelhaltigen Kupfererzen an der Luft und Auslaugen des Röstgutes mit Wasser.



Auch durch Auflösen von metallischem Kupfer oder Kupferoxyd in Schwefelsäure wird es erhalten.

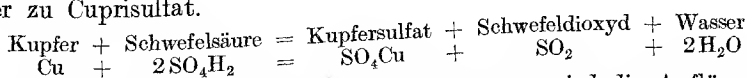
Es bildet große, schiefrhombische, blaue Kristalle mit 5 Molekeln H_2O ($\text{SO}_4\text{Cu} + 5 \text{H}_2\text{O}$). Dieselben sind in Wasser leicht löslich, die wäßrige Lösung reagiert sauer. Beim Erhitzen der Kristalle auf 100° werden 4 Molekeln des Kristallwassers abgegeben, die fünfte Molekel, das sogenannte Konstitutionswasser, verflüchtigt sich erst beim Erhitzen über 200° . Das vollkommen entwässerte Salz ist farblos, nimmt aber begierig Wasser auf und verwandelt sich dadurch wieder in ein blaues kristallinisches Pulver.

Cuprum sulfuricum crudum, rohes Kupfersulfat, wird technisch durch Rösten von Kupferglanz oder durch Auflösen von metallischem Kupfer oder Kupferhammerschlag in Schwefelsäure erhalten. Es kommt zuweilen in ziemlich reinem Zustande vor, gewöhnlich aber ist es stark verunreinigt, da es die Fähigkeit besitzt, mit Ferrosulfat, Zinksulfat und Magnesiumsulfat zusammen zu kristallisieren. Es ist deshalb durch bloßes Umkristallisieren von diesen Verunreinigungen nicht zu befreien. Es enthält 5 Molekeln Kristallwasser.

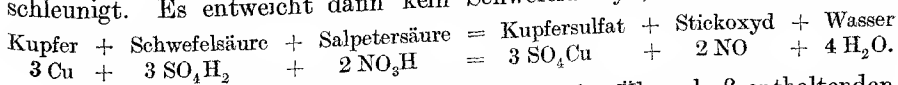
Der rohe Kupfervitriol wird verwendet zur Fällung von galvanischen (*Daniellschen* und *Meidingerschen*) Elementen, ferner zur Herstellung galvanoplastischer Abdrücke aus Kupfer. Er wird ferner zum Beizen des Weizens benützt, um den Brandpilz desselben zu zerstören, zum Besprengen der Weinstöcke, um die *Peronospora* zu vertilgen. Erhebliche Mengen werden verbraucht in der Zeugfärberei und -druckerei und zum Imprägnieren von Holz (Telegraphenstangen etc.), um es gegen Fäulnis in der Erde zu schützen.

Prüfung. Die konzentrierte wäßrige Lösung soll mit Ammoniak übersättigt eine klare oder fast klare tiefblaue Lösung geben. Eine starke Trübung könnte von unzulässigen Mengen von Eisen- oder Tonerdeverbindungen herrühren.

Cuprum sulfuricum (purum), reines Kupfersulfat. Zur Darstellung werden möglichst reine Kupferspäne mit konzentrierter reiner Schwefelsäure erhitzt. Unter Entweichen von Schwefeldioxyd löst sich das Kupfer zu Cuprisulfat.



Durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure wird die Auflösung beschleunigt. Es entweicht dann kein Schwefeldioxyd, sondern Stickoxyd.



Durch Eindampfen der etwas Schwefelsäure im Überschuß enthaltenden Lösung wird alle Salpetersäure entfernt. Der Rückstand wird wieder in Wasser gelöst.

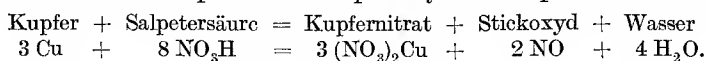
Die aus der erkalteten Lösung anschließenden Kristalle werden durch Umkristallisieren oder durch Fällern ihrer wäßrigen Lösung mit Alkohol gereinigt. Die Kristalle des aus der wäßrigen Lösung anschließenden

Präparates sind in der Regel kleiner als die des rohen Präparates, aber sonst von gleichem Aussehen; das aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol gefällte Salz bildet ein hellblaues Kristallpulver, ist aber von gleicher Zusammensetzung wie das aus Wasser kristallisierte ($\text{SO}_4\text{Cu} + 5 \text{H}_2\text{O}$).

Prüfung. Baryumchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat, durch Ammoniak wird die Lösung dunkelblau gefärbt. (Identitätsreaktionen.) Wird aus der erwärmten wäßrigen Lösung alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so soll das farblose Filtrat durch Ammoniak nicht gefärbt werden (Dunkelfärbung = Eisen) und nach dem Abdampfen keinen glühbeständigen Rückstand hinterlassen (Zink-, Magnesium-, Eisen-, Kalium- oder Natriumverbindungen).

Cuprum sulfuricum ammoniatum. $\text{SO}_4\text{Cu} + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Löst man 1 T. kristallinisches Kupfersulfat in 3 T. Ammoniakflüssigkeit und vermischt die tiefblaue Lösung mit 6 T. Alkohol, so fällt ein tiefblauer kristallinischer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen an der Luft die angegebene Zusammensetzung hat. Das Salz kann aufgefaßt werden als kristallisiertes Kupfersulfat, $\text{SO}_4\text{Cu} + 5 \text{H}_2\text{O}$, in welchem 4 Molekeln H_2O durch 4 Molekeln NH_3 ersetzt sind.

Cuprinitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, **Kupfernitrat**, **Cuprum nitricum**, wird durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure erhalten.



Es kristallisiert mit 6 Molekeln H_2O , ist dunkelblau gefärbt, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Glühen hinterläßt es Kupferoxyd.

Cupriarsenit, $(\text{AsO}_2)_2\text{Cu}$, **Kupferarsenit** wird als schön grün gefärbter Niederschlag erhalten, wenn man zu einer Kupfersalzlösung die Lösung eines Salzes der arsenigen Säure zusetzt. Unter dem Namen „*Scheelesches Grün*“ fand diese Verbindung früher Anwendung als Malerfarbe, ferner in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation; ihre Anwendung zu diesen Zwecken ist aber gegenwärtig gesetzlich verboten, umsomehr, als es in neuerer Zeit gelungen ist, ungefährlichen Ersatz (Chromgrün = Chromoxyd) für die zwar schönen, aber stark giftigen arsenhaltigen Grüne zu schaffen.

Das sogenannte „Schweinfurter Grün“ ist eine Verbindung von Kupferarsenit mit Cupriacetat.

Cuprikarbonate, **Kupferkarbonate**. Das neutrale Salz CO_3Cu ist nicht bekannt. Durch Fälln von Kupfersalzlösungen mit Natriumkarbonat erhält man ein basisches Kupferkarbonat von der Formel $\text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Dieselbe Zusammensetzung hat der natürlich vorkommende Malachit. — Ein anderes basisches Kupferkarbonat ist der gleichfalls natürlich vorkommende Lasurstein von der Zusammensetzung $2\text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Letzteres findet, künstlich dargestellt, unter dem Namen Bergblau Anwendung als Malerfarbe.

Reaktionen auf Kupferverbindungen.

Flüchtige Kupferverbindungen (Halogenverbindungen) färben die nicht leuchtende Flamme grün. Ein reiner Kupferdraht färbt die Flamme nicht, wohl aber, wenn man den Draht vorher in Salzsäure taucht oder eine kleine Menge einer halogenhaltigen Verbindung mit dem Draht in die Flamme bringt, tritt eine blaugrüne Färbung auf. (Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen.) Schwefelwasserstoff erzeugt schwarzen Niederschlag von CuS , der in Salpetersäure und in Kaliumcyanid löslich ist. — Ammoniak erzeugt schon in großer Verdünnung eine intensiv

blaue Färbung. — Gelbes Blutlaugensalz, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, gibt einen roten Niederschlag von Ferrocyan kupfer, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}_2$. — Auf blankem Eisen oder Zink wird aus Kupfersalzlösungen metallisches Kupfer niedergeschlagen.

Silber.

Argentum. Ag = 107,93.

Das Silber kommt meist gediegen vor und findet sich bisweilen in nicht unbeträchtlichen Mengen; so wird im Museum zu Kopenhagen ein Stück von etwa 250 kg Gewicht gezeigt, welches in Norwegen gefunden wurde, und in Süd-Peru fand man sogar eine über 400 kg schwere Masse.

Von seinen Erzen sind die wichtigsten: Silberglanz (Schwefelsilber, Ag_2S), Hornsilber (Chlorsilber, AgCl). Außerdem ist es enthalten im Fahlerz, im Rotgültigerz und in kleinen Mengen in jedem Bleiglanz.

Die hüttenmännische Gewinnung des Silbers ist je nach der Art der Erze eine verschiedene. Ist das Silber in ihnen in gediegenem Zustande enthalten, so kann es durch einfaches Ausschmelzen gewonnen werden. — Schwieriger aber ist die Abscheidung des Silbers aus den Erzen, die neben Silber noch Kupfer, Eisen und Schwefel enthalten. Nachstehend sollen in Kürze die wichtigsten Verfahren besprochen werden, welche zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht werden.

Das Extraktionsverfahren. Die Eisen, Kupfer und Schwefel enthaltenden Silbererze werden geröstet und hierauf mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen geschmolzen. Ein Teil des Schwefels verbrennt zu Schwefligsäureanhydrid; man erhält schließlich ein Gemenge von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Silbersulfat. Letzteres wird durch Wasser ausgezogen. Aus der Lösung des Silbersulfates wird durch Kupfer metallisches Silber ausgefällt.

Das Amalgamationsverfahren. Die zerkleinerten Erze werden unter Zusatz von Kochsalz geröstet. Der Schwefel des Schwefelsilbers verbrennt, und es bildet sich Silberchlorid. Das gepulverte Röstgut wird in rotierenden Fässern mit Eisenpulver und Wasser in Berührung gebracht, wodurch das Silberchlorid zu metallischem Silber reduziert wird, welches sich als feiner Schlamm zu Boden setzt.

Hierauf bringt man Quecksilber in die Fässer. Dasselbe löst das Silber auf. Man läßt das gebildete Amalgam ablaufen und unterwirft es der Destillation. Das leicht flüchtige Quecksilber entweicht und wird aufgefangen, als Rückstand verbleibt das Silber.

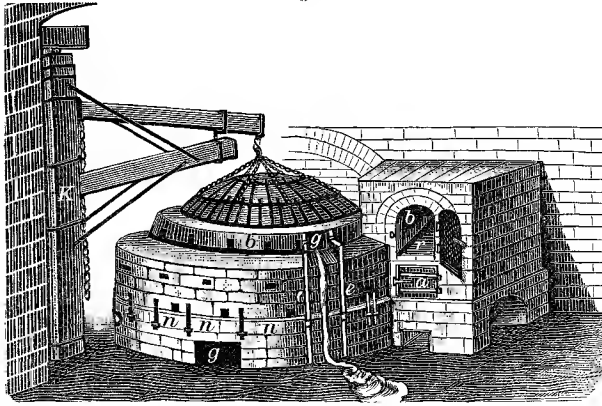
Aus Bleierzen. Nicht unbedeutende Mengen von Silber werden auch noch aus silberhaltigen Bleierzen abgeschieden. Zu diesem Zwecke gewinnt man zuerst metallisches Blei, dem nun das Silber beigemengt ist. Die Abscheidung des Silbers aus dem Blei ist noch vorteilhaft, wenn letzteres mehr als $\frac{1}{100}$ Proz. davon enthält. — Man schmilzt das silberhaltige Blei und läßt es langsam erkalten. Dabei scheiden sich zuerst Kristalle von reinem Blei aus. Dieselben werden ausgeschöpft und das zurückbleibende Blei ist nun reicher an Silber geworden. Man wiederholt diese, nach ihrem Erfinder *Pattinson* „Pattinsonieren“ genannte Operation so oft, bis das Blei etwa 1 Proz. Silber enthält und unterwirft es alsdann der Treibarbeit oder Kupellation. Dies geschieht in dem Treibofen (Fig. 26 und 27).

Der Treibofen (Fig. 26) besteht aus einem unbeweglichen gemauerten Herde n, welcher mit einer durch den Kran K beweglichen Haube bedeckt ist. Wie in dem Durchschnitt des Ofens (Fig. 27) angedeutet ist, sind die äußeren Teile des Herdes aus

feuerfesten Steinen *l* hergestellt, über dieselben ist die aus Ton und Kalk bestehende Herdmasse *t* gestampft. In der Mitte *m* des Herdes befindet sich eine Vertiefung, welche zur Aufnahme des Silbers bestimmt ist.

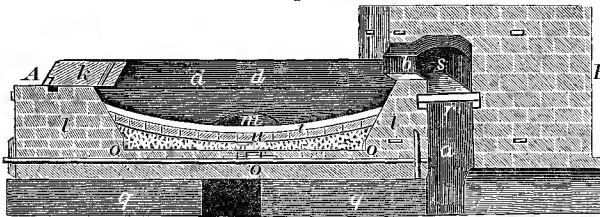
Der Herd wird mit dem silberhaltigen Blei angefüllt und hierauf die in Ketten hängende Haube auf den Tiegelkranz *k* (Fig. 27) aufgesetzt.

Fig. 26.



fließt. Ist alles Blei in Bleioxyd umgewandelt und das zurückbleibende Silber nur noch von einer feinen Haut von Blei bzw. Bleioxyd bedeckt, so schillert diese einen Augenblick in den Regenbogenfarben, und plötzlich kommt das blanke metallische Silber zum Vorschein. Man hat

Fig. 27.



Auf dem Roste *r* wird ein Feuer angemacht, die Flamme schlägt über die Herdbrücke *b* und schmilzt das dort befindliche Blei. Nachdem die Unreinigkeiten, welche sich an der Oberfläche desselben abgeschieden haben (Schwefelblei, Schwefelantimon), weggekrückt sind, läßt man über das geschmolzene Metall einen konstanten Luftstrom blasen. Es verwandelt sich dadurch in Bleioxyd, welches in flüssigem Zustande durch seitliche Öffnungen *g* (Fig. 26) des Herdes abfließt. Ist alles Blei in Bleioxyd umgewandelt und das zurückbleibende Silber nur noch von einer feinen Haut von Blei bzw. Bleioxyd bedeckt, so schillert diese einen Augenblick in den Regenbogenfarben, und plötzlich kommt das blanke metallische Silber zum Vorschein. Man hat diese Erscheinung, welche anzeigt, daß die Operation beendet ist, den Silberblick genannt.

Ein vielfach angewandtes Verfahren zur Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei ist das von *Karsten* und *Parces*. Dasselbe beruht dar-

auf, daß Silber in geschmolzenem Zink leichter löslich ist als in Blei und daß geschmolzenes Zink und Blei sich nicht mischen. Man rührt das geschmolzene Blei mit kleinen Mengen von Zink durch und schöpft das an der Oberfläche sich wieder abscheidende Zink ab. Das Zink entzieht dem Blei fast alles Silber, welches durch Abdestillieren des Zinks gewonnen wird.

Aus silberhaltigem Kupfer wird das Silber durch Auflösen des Kupfers in 40prozentiger Schwefelsäure gewonnen, wobei das Silber als Schlamm zurückbleibt, der dann geschmolzen und durch Abtreiben mit etwas Blei wie bei der Treiarbeit gereinigt wird.

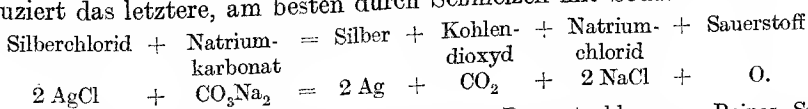
Das Silber ist ein weißes, glänzendes, sehr dehnbares Metall (1 g läßt sich zu einem 1800 m langen Draht ausziehen). Sein spezifisches Gewicht ist = 10,5. Es schmilzt bei etwa 950° und kann bei noch höherer Temperatur destilliert werden. An der Luft ist es in jeder Temperatur beständig. Beim Schmelzen absorbiert es Sauerstoff, den es während des Erkaltes unter eigentümlichem Geräusch (Spratzen) wieder abgibt. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es so gut wie unlöslich; in heißer konzentrierter Schwefelsäure löst es sich zu Silbersulfat, in Salpetersäure zu Silbernitrat.

Das in den Handel kommende Silber (*Werksilber*) ist stets mit

einer gewissen Menge Kupfer legiert und enthält außerdem noch kleine Mengen anderer Metalle. Der Zusatz des Kupfers geschieht, weil reines Silber für die meisten Gebrauchsgegenstände zu weich ist.

Der Gehalt einer Legierung an Silber wurde in Deutschland früher durch die Angabe ausgedrückt, wie viel Lot Silber in einer Mark Silber (= 16 Lot) enthalten waren. Die gewöhnlichen Silbergerätschaften waren meist 12lötig, d. h. sie enthielten 75 Proz. Silber. Gegenwärtig drückt man den Feingehalt durch die Angabe aus, wie viel Teile reines Silber in 1000 T. enthalten sind. Nach dem Reichsgesetz vom 16. Juli 1884 müssen silberne Uhrgehäuse und Geräte mindestens 800 Feingehalt haben, Schmucksachen können von beliebigem Feingehalt dargestellt werden. Aber alle Waren müssen die Angabe des Feingehaltes und den Silberstempel (die Angabe des Feingehaltes in Tausendsteln) haben. Die deutschen Reichssilbermünzen bestehen aus 90 Proz. Silber und 10 Proz. Kupfer.

Um chemisch reines Silber darzustellen, löst man Werksilber in Salpetersäure auf, fällt durch Zusatz von Kochsalz das Silber als Silberchlorid und reduziert das letztere, am besten durch Schmelzen mit Soda.



Argentum foliatum, Blattsilber. Darstellung. Reines Silber wird in Stangen gegossen und diese erst durch Hämmern, dann durch Walzen in Silberblech verwandelt. Man schneidet hieraus kleine quadratische Stückchen, schichtet etwa 100 derselben zwischen Pergamentblätter und dehnt sie zwischen diesen durch Bearbeiten mit schweren Hämmern immer mehr aus. Sobald eine gewisse Ausdehnung erreicht ist, werden die Blättchen mehrmals geteilt und nun zwischen Goldschlägerhäutchen — die äußere, vom Fette befreite Haut des Blinddarms des Rindes — durch schwere Hämmer vollkommen dünn geschlagen.

Es läßt sich eine so große Ausdehnung des Silbers ermöglichen, daß 1 qm nur 1,5 g wiegt. Zur pharmazeutischen Verwendung gelangt in der Regel der bei der Blattsilberbereitung resultierende Abfall. Es dient zum Versilbern von Pillen.

Prüfung. Das Blattsilber löst sich in Salpetersäure unter Bildung von Silbernitrat zu einer klaren Flüssigkeit auf. In dieser Lösung entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein weißer Niederschlag von Chlorsilber, der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist. Färbt sich die salpetersaure Lösung durch einen Überschuß von Ammoniakflüssigkeit bläulich, so ist die Anwesenheit von Kupfer erwiesen.

Argentum colloidal. Lösliches Silber, Silberhydrosol. 500 cem einer 30prozentigen Lösung von kristallisiertem Ferrosulfat werden mit einer Lösung von 280 g kristallisiertem Natriumcitrat vermischt; die Mischung wird in 500 cem Silbernitratlösung mit 10 Proz. NO_3Ag eingegossen. Man läßt absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag mit verdünnter Natriumcitratlösung. Dann löst man ihn in Wasser und fällt die Lösung durch Zusatz von absolutem Alkohol. Grünlichgraue oder bläulichgraue Massen, beim Anreiben mit der 50fachen Menge kalten Wassers eine rote, durchscheinende Flüssigkeit gebend, welche man als eine (Pseudo-) Lösung des Silbers auffaßt. Das kolloidale, lösliche Silber enthält 97,2 Proz. Silber.

In seinen Verbindungen ist das Silber einwertig.

Silberoxyd, Ag_2O , wird durch Fällung löslicher Silbersalze mit Kalium- oder Natriumhydroxyd als brauner Niederschlag erhalten, der sich in Salpetersäure und auch in Ammoniak leicht löst. Seinem chemischen Verhalten nach ist es eine starke Base; in feuchtem Zustande bläut es rotes Lackmuspapier.

Beim Glühen zerfällt das Silberoxyd in Silber und Sauerstoff.

Durch Auflösen von Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit und Verdunstenlassen der Lösung oder auf Alkoholzusatz wird das ungemein gefährliche *Bertholletsche Knallsilber* (Silbernitrid, Ag_3N), erhalten.

Silberhydroxyd, AgOH , ist vielleicht in frischem, sehr kalt gefällten Silberoxyd enthalten. Es spaltet sofort Wasser ab und geht in Silberoxyd über.

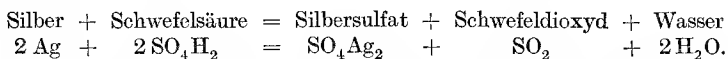
Silberchlorid, AgCl , Chlorsilber, *Argentum chloratum*, kommt natürlich als Hornsilber vor. Es wird erhalten durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid als weißer, käsiger Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist, sich dagegen leicht in Ammoniak, Kaliumcyanid oder Natriumthiosulfat unter Bildung löslicher Doppelsalze löst. Durch die Einwirkung des Lichtes wird es rasch violett gefärbt. Beim Erhitzen auf etwa 260° schmilzt es, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten hornartig erstarrt (daher der Name Hornsilber).

Silberbromid, AgBr , *Argentum bromatum*, wird aus Silbersalzlösungen durch lösliche Bromide (KBr) gefällt. Es ist ein dem Silberchlorid ähnlicher weißer Niederschlag mit einem Stich ins Gelbe, der in Ammoniak etwas schwieriger löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist. Es wird in der Photographie angewendet.

Silberjodid, AgJ , *Argentum jodatum*, Jodsilber, wird aus Silbersalzlösungen durch lösliche Jodide (z. B. KJ) gefällt. Es ist ein gelber Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich ist.

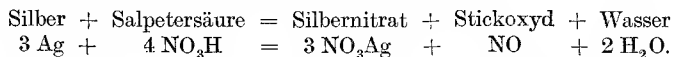
Silbersulfid, Ag_2S , kommt natürlich als Silberglanz vor und kann durch Behandeln einer Silberlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzer, amorpher Niederschlag erhalten werden. Es ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, dagegen in konzentrierter Salpetersäure löslich, sehr leicht löslich in Kaliumcyanid. Diese Verbindung bildet sich bei dem sogenannten „Anlaufen“ von silbernen Gegenständen, z. B. beim Essen von Eiern mit silbernen Löffeln durch die in den Eiern vorhandenen Schwefelverbindungen. Man entfernt die dünne Schicht Silbersulfid von geschwärzten silbernen Gegenständen durch Einlegen der letzteren in eine Lösung von Kaliumcyanid.

Silbersulfat, SO_4Ag_2 , *Argentum sulfuricum*, schwefelsaures Silber, wird durch Auflösen von Silber in konzentrierter heißer Schwefelsäure erhalten.



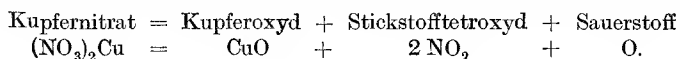
Es kristallisiert in kleinen rhombischen Prismen und ist erst in etwa der 90fachen Wassermenge löslich.

Silbernitrat, NO_3Ag , *Argentum nitricum*, salpetersaures Silber, Höllenstein. Man erhält es im kleinen am einfachsten durch Auflösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure.



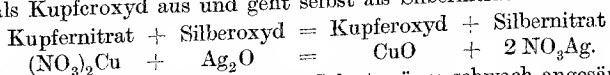
Im großen wird es meistens direkt aus Werksilber gewonnen.

Man löst Werksilber in Salpetersäure unter mäßiger Erwärmung auf und dampft dann, die Silbernitrat und Cuprinitrat enthaltende Lösung zur Trockne. Um nun das Kupfer zu entfernen, kann man sich mit Vorteil zweier Methoden bedienen: 1. Man erhitzt das Salzgemisch längere Zeit bei dunkler Rotglut. Dabei zersetzt sich das Kupfernitrat in Kupferoxyd und Stickstofftetroxyd, während das Silbernitrat unverändert bleibt.



Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, trennt das Kupferoxyd durch Filtration, dampft die Silbernitratlösung bis zum Salzhäutchen ein und läßt kristallisieren.

2. Man löst Silber in reiner Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt die Lösung in der Siedehitze so lange mit frisch gefälltem, reinem Silberoxyd, bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr blau wird, also Kupfer nicht mehr enthält. Das Silberoxyd fällt das Kupfer als Kupferoxyd aus und geht selbst als Silbernitrat in Lösung.



Die Flüssigkeit wird nun filtriert, mit Salpetersäure schwach angesäuert und, nach dem Eindampfen, zur Kristallisation gebracht.

Das Silbernitrat kristallisiert aus Wasser in großen rhombischen, dem Kalisalpeter isomorphen Tafeln ohne Kristallwasser. 1 T. ist bei gewöhnlicher Temperatur in 0,6 T. Wasser oder 10 T. Weingeist löslich. Die wäßrige Lösung ist neutral. Auf etwas über 200° erhitzt, schmilzt es unzersetzt und kann dann in (vergoldete eiserne) Formen ausgegossen werden.

Argentum nitricum fusum. Es kommt in den Handel in Form federkiel-dicker Stangen, welche auf dem Bruch ein kristallinisches, radial angeordnetes Gefüge zeigen. Sie sind ziemlich spröde und brechen leicht. Durch Berührung mit Staub wird das Silbernitrat, namentlich unter gleichzeitigem Einfluß des Tageslichtes, geschwärzt, d. h. teilweise zu metallischem Silber reduziert. Es empfiehlt sich daher die Aufbewahrung in gut schließenden, vor Licht geschützten Gefäßen.

Prüfung. Die wäßrige Lösung soll neutral sein, also keine freie Salpetersäure enthalten. — Auf Zusatz von Salzsäure soll in der wäßrigen Lösung ein käsiger Niederschlag von Silberchlorid entstehen, der sich in Ammoniak ohne Färbung leicht wieder auflösen soll. Eine Blaufärbung der Lösung würde eine Verunreinigung mit Kupfer anzeigen. — Wird aus 5 ccm der 5prozentigen Lösung alles Silber durch Salzsäure ausgefällt, so darf das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher könnte herrühren von einer Beimengung von Kaliumnitrat, Bleinitrat und anderen Metallsalzen.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Unter diesem Namen ist vom Arzneibuch ein durch Zusatz von Kalisalpeter sozusagen verdünnter Höllenstein aufgenommen, der früher unter dem Namen *Lapis mitigatus* bekannt war. Das Präparat wird durch Zusammenschmelzen von 1 T. Silbernitrat und 2 T. Kalisalpeter dargestellt und kommt ebenfalls in Form von Stangen in den Handel. Diese unterscheiden sich von denen des reinen Höllensteins äußerlich dadurch, daß sie nicht wie dieser durchscheinend, sondern porzellanartig sind. Ferner fehlt ihnen die radialkristallinische Struktur, endlich sind sie dem Schwarzwerden durch Reduktion bei weitem mehr ausgesetzt als das reine Präparat. Die Prüfung nach Vorschrift des Arzneibuches beschränkt sich auf eine Feststellung des Silbergehaltes (s. Maßanalyse).

Silberarsenit, AsO_3Ag_3 , arsenigsaures Silber, erhält man als gelben Niederschlag durch Umsetzung der löslichen arsenigsauren Salze mit Silbernitrat. Es ist in Ammoniak sowohl wie in Salpetersäure leicht löslich.

Silberarseniat, AsO_4Ag_3 , arsensaures Silber, wird durch Einwirkung der arsensauren Salze auf Silbernitrat als rotbraunes Pulver erhalten. Es ist sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak löslich.

Silberkarbonat, CO_3Ag_2 , bildet sich durch Versetzen von Silbernitratlösung mit Natriumkarbonat als gelblich-weißer Niederschlag. Beim Glühen verwandelt es sich in Silberoxyd und bei starkem Glühen in metallisches Silber.

Reaktionen auf Silberverbindungen.

Salzsäure fällt weißes, käsiges Silberehlorid, das in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist. — Kaliumjodid fällt gelbes Silberjodid, das in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich ist. — Kaliumchromat fällt rotes Silberchromat, CrO_4Ag_2 , das in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich ist. — Auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt geben alle Silberverbindungen ein weißes, dehnbares Metallkorn.

Über technische Verwendung des Silbers und der Silberverbindungen.

Seiner Beständigkeit, seiner schön weißen Farbe und seiner hohen Politurfähigkeit wegen dient das Silber als Material für zahlreiche Gebrauchs- und Schmuckgegenstände. Es wird zu diesem Zwecke, wie schon erwähnt, mit Kupfer legiert. Indessen besitzen Legierungen, in denen 15 Proz. und mehr Kupfer enthalten sind, nicht mehr die reinweiße Farbe des Silbers. Um Gegenständen, die aus solchen Legierungen hergestellt sind, an ihrer Oberfläche ein silberweißes Aussehen zu geben, werden dieselben bei Luftzutritt zunächst stark gegläht. Es verwandelt sich hierbei das in den oberen Schichten enthaltene Kupfer in Kupferoxyd, welches durch Sieden in verdünnter Schwefelsäure herausgelöst wird. Der nunmehr reines Silber enthaltenden matten Oberfläche kann durch Polieren der erwünschte Glanz erteilt werden.

Versilberung. Die älteste Art der Versilberung ist die sogenannte **Feuerversilberung**. Sie wird in der Weise ausgeführt, daß die zu versilbernden Gegenstände (aus Metallen oder Legierungen) vermittle einer Bürste mit flüssigem Silberamalgam (s. S. 216) überzogen und hierauf in einem Ofen bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden. Der nun matt aussehenden Silberschicht kann durch Polieren, wozu Blutstein, *Lapis haematitis*, angewendet wird, der nötige Glanz erteilt werden. — Gegenwärtig findet die **galvanische Versilberung** häufigere Anwendung. Sie beruht darauf, daß durch den galvanischen Strom aus silberhaltigen Flüssigkeiten Silber am negativ elektrischen Pole (Kathode) ausgeschieden wird. Wenn man den zu versilbernden Gegenstand in eine silberhaltige Flüssigkeit, am besten eine Auflösung von Silbercyanid in Cyankalium, AgCN . KCN, und mit der negativen Elektrode in Verbindung bringt, schlägt sich auf diesem eine dünne Schicht von metallischem Silber nieder, der gleichfalls durch Polieren Glanz erteilt werden kann.

Um Glas zu versilbern, bedeckt man es mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung, der man gewisse reduzierende Substanzen, z. B. Aldehyd, Milchzucker, Weinsäure zusetzt. Unter richtig gewählten Bedingungen erhält man einen glänzenden Silberüberzug (Silberspiegel).

Photographie. Erhebliche Quantitäten von Silber finden in Form von Silbernitrat Verwendung für photographische Zwecke. Die Herstellung photographischer Bilder beruht auf dem Umstande, daß die Halogenderivate des Silbers (AgCl , AgBr , AgJ) durch direktes Licht je nach der Intensität der Liehtwirkung eine größere oder geringere Reduktion zu metallischem Silber erfahren. — Eine Glasplatte wird mit einer dünnen Schicht Kollodium überzogen, in welchem etwas Kaliumjodid gelöst ist. Nachdem das Häutchen getrocknet ist, wird die Platte mit der präparierten Seite auf eine Silbernitratauflösung (Silberbad) gelegt und auf ihr so eine Schicht von Silberjodid, AgJ , erzeugt. Sobald das mechanisch anhaftende Silbernitrat durch Abspülen mit destilliertem Wasser beseitigt worden ist, kann die Platte sofort zur Aufnahme verwendet werden. Sie wird im photographischen Apparat der Einwirkung des Bildes (Lichtes) ausgesetzt. Die

vom Lichte getroffenen Stellen werden zu Metall reduziert, die nicht belichteten Stellen bleiben unangegriffen. Gegenwärtig läßt man die Einwirkung des Lichtes nicht so lange andauern, bis das Licht ein wirklich sichtbares Bild erzeugt hat, sondern nur so lange, bis die vom Licht getroffenen Stellen „erregt“ sind und durch geeignete Agentien (Reduktionsmittel) reduziert werden können. Die so erhaltenen Bilder fallen schärfer aus. Man bringt dann die belichtete Platte, um das Bild „hervorzurufen“, in die Lösung eines Entwicklers (z. B. Eisensulfat oder Pyrogallussäure), wodurch die vom Licht getroffenen Stellen zu metallischem Silber reduziert werden. Das Bild ist nun „entwickelt“; indessen darf es in diesem Zustande noch nicht dem Tageslicht ausgesetzt werden, da dieses auf die noch unangegriffenen Stellen gleichfalls reduzierend wirken würde. Es muß zuvor „fixiert“ werden, d. h. in eine Auflösung von Kaliumcyanid oder Natriumthiosulfat (Fixiernatron) gebracht werden, welche das noch unveränderte Halogensilber, nicht aber das reduzierte metallische Silber löst. Die Platte zeigt nun ein Bild, das *Negativ*, auf welchem die hellen Partien des Objektes dunkel, die dunklen dagegen, hell erscheinen. Um von einem solchen *Negativ* ein *positives* Bild zu bekommen, legt man es auf sogenanntes photographisches Papier, welches einen dünnen Überzug von Halogensilber hat, und setzt es der Einwirkung des Tageslichtes aus. Das durch die Einwirkung des Lichtes entstandene *positive* Bild wird zur Entfernung des unangegriffenen Halogensilbers wie das *Negativ* fixiert, gewaschen u. s. w. — Um gewisse Abtönungen in der Farbe des Bildes hervorzubringen, bedienen sich die Photographen verschiedener Mittel, deren Aufzählung außerhalb des Rahmens dieses Buches liegt. Es sei nur erwähnt, daß das häufig in den Apotheken von Photographen geforderte Chlorgold oder Chlorgoldchlornatrium zu einer braunen Tönung verwendet wird. Dieselbe entsteht dadurch, daß sich auf den Bildern ein hauchartiger Niederschlag von metallischem Golde bildet. — Gegenwärtig wird meist mit *Trockenplatten* gearbeitet. Diese sind Glasplatten, auf deren einer Seite eine Gelatineschicht aufgetragen ist, welche Bromsilber in feiner Verteilung enthält. Diese sehr empfindlichen Platten sind lange Zeit haltbar und sofort zum Gebrauche fertig. Sie werden im trockenen Zustande exponiert, alsdann entwickelt und fixiert.

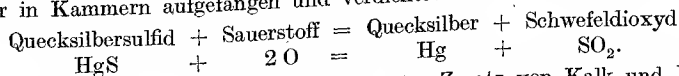
Quecksilber.

Hydrargyrum. Hg = 200,0.

Das Quecksilber kommt in der Natur zuweilen gediegen vor, hauptsächlich aber findet es sich als *Schwefelquecksilber* oder *Zinnob*, HgS , in Almaden in Spanien, Idria in Illyrien, Abbadia San Salvatore in Italien, ferner in Mexiko, Peru, China und Japan.

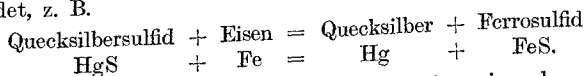
Die Gewinnung des metallischen Quecksilbers aus dem Zinnob

ist eine einfache: Die zerkleinerten Erze werden bei Luftzutritt in Flammöfen geröstet, wobei der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt, und das sich verflüchtigende metallische Quecksilber in Kammern aufgefangen und verdichtet wird.



Bisweilen werden auch die Zinnob

erze unter Zusatz von Kalk und Eisen aus gußeisernen Retorten destilliert, wobei dann der Schwefel sich mit dem Kalk oder dem Eisen verbindet, z. B.



Das gewöhnliche Quecksilber des Handels ist niemals ganz rein, sondern enthält stets geringe Mengen von anderen Metallen gelöst, z. B. Zinn, Blei, Kupfer. Durch Destillation mit Kalk oder Eisen gewonnenes Quecksilber enthält diese Verunreinigungen nicht. Um es zu reinigen, gießt man es in dünnem Strahle durch eine hohe Schicht kalter Salpeter-

säure, oder man schüttelt es mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Durch beide Operationen werden die leichter oxydierbaren Verunreinigungen aufgelöst und das Quecksilber von ihnen befreit. Letzteres wird hierauf in einer Porzellanschale einem starken Wasserstrahle ausgesetzt, schließlich mit Filtrierpapier getrocknet und durch Leder gepreßt. — Bisweilen aber läßt sich das Quecksilber auf diesem einfachen Wege nicht reinigen. In solchen Fällen führt nur eine Destillation desselben nach vorhergegangener Oxydation der verunreinigenden Metalle zum Ziel. Diese Destillation wird jetzt meistens unter vermindertem Druck ausgeführt.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei $15^{\circ} = 13,50$. Auf -40° abgekühlt, erstarrt es und kristallisiert. Bei $+360^{\circ}$ siedet es, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unerheblichem Maße. In reinem Zustande behält es an der Luft seine glänzende Oberfläche bei. Unreines Quecksilber ist mit einem grauen Häutchen bedeckt und hinterläßt beim Rollen über Papier eine gefärbte „Spur“. Von mechanischen Unreinigkeiten kann man es mittels Filtration durch ein trockenes, an seinem Grunde mit einer feinen Nadel durchstochenes Filter oder durch Filtration durch ein Stück spanisches Rohr befreien.

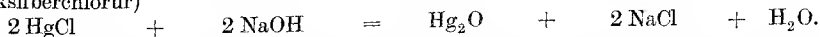
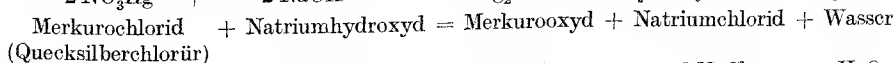
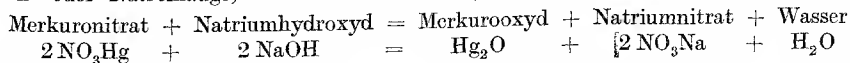
An der Luft bis etwas unterhalb seines Siedepunktes erhitzt, verwandelt es sich allmählich in rotes Quecksilberoxyd. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich. Konzentrierte heiße Schwefelsäure löst es zu Merkurisulfat, verdünnte kalte Salpetersäure zu Merkuronitrat, konzentrierte heiße Salpetersäure aber zu Merkurinitrat. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; es ist daher vor ihrer Einwirkung sorgfältig zu schützen. Desgleichen verbindet es sich direkt mit Schwefel. Ferner besitzt das Quecksilber die Eigenschaft, die meisten Metalle aufzulösen; je nach der Menge des vorhandenen Quecksilbers sind die resultierenden „Amalgame“ flüssig oder fest. Zu den Metallen, welche mit dem Quecksilber sich nicht „amalgamieren“, gehört das Eisen. Beim Erhitzen der Amalgame wird das Quecksilber wieder verflüchtigt. Silber- und Goldamalgam dienen zur Feuerversilberung und -vergoldung. Bei der Gewinnung von Silber und Gold benützt man ebenfalls die Löslichkeit dieser Metalle in Quecksilber, um sie aus den Erzen zu extrahieren (Amalgamationsverfahren). Man hüte sich, Quecksilber auch nur tropfenweise in Wasserabflüsse zu gießen; die aus Blei gefertigten Teile der Leitung werden unfehlbar zerstört.

Kolloidales Quecksilber, Hyrgol. Versetzt man eine schwach salpetersaure Lösung von Merkuronitrat mit einer Lösung von Stannonitrat, so wird das Quecksilbersalz zu kolloidalem Quecksilber reduziert. Durch Zusatz von Ammoniumcitrat scheidet man das kolloidale Quecksilber aus seiner Lösung ab (man salzt es aus). Grauschwarze, bleiartig glänzende Massen, die mit Wasser eine braunschwarze (Pseudo-) Lösung geben.

In seinen Verbindungen ist das Quecksilber ein- und zweiwertig. Es bildet wie das Kupfer zwei Reihen von Verbindungen, die wir als

Merkuro- und Merkurverbindungen bezeichnen, oder als Quecksilberoxydul- und -oxydverbindungen.

Merkurooxyd, Hg_2O , **Quecksilberoxydul**, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum*, wird durch Ausfällen eines löslichen Quecksilberoxydulsalzes (z. B. Merkuronitrat) mit Kalium- oder Natriumhydroxyd (auch durch Anreiben von Kalomel mit Kali- oder Natronlauge, auch mit Kalkwasser) als schwarzer Niederschlag erhalten.



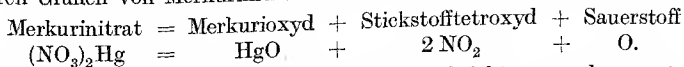
In trockenem Zustande bildet es ein schwarzes, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Durch Einfluß des Lichtes zersetzt es sich leicht in Quecksilber und rotes Quecksilberoxyd: $\text{Hg}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{HgO}$ und muß daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Es war früher officinell und ist Bestandteil der *Aqua phagedaemica nigra*.

Merkurioxyd, HgO , **Quecksilberoxyd**, ist in zwei Modifikationen, als rotes und gelbes, bekannt.

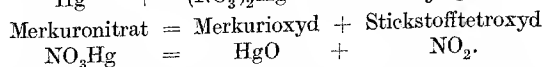
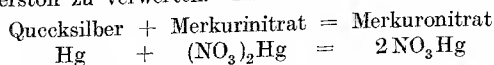
Das erstere entsteht auf „trockenem Wege“ durch Erhitzen von Quecksilberniträt, das zweite auf „nassem Wege“, durch Füllen von Quecksilberchlorid mit Natronlauge. Der Unterschied zwischen beiden ist nur ein physikalischer, bedingt durch die verschieden feine Verteilung. Das rote Oxyd ist deutlich kristallinisch, das gelbe besteht aus äußerst kleinen, nur bei starker Vergrößerung erkennbaren Kristallen.

Hydrargyrum oxydatum rubrum, die rote Modifikation, wurde früher durch lange Zeit fortgesetztes Erhitzen von Quecksilber an der Luft unterhalb seines Siedepunktes dargestellt. Gegenwärtig gewinnt man es auf bequemere Weise.

Quecksilber wird in konzentrierter heißer Salpetersäure gelöst. Die Lösung des entstandenen Merkurinitrats wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einem gleichen Gewicht Quecksilber innig gemischt und in einem Porzellantiegel andauernd schwach erhitzt, bis die Masse dunkelviolette Färbung annimmt und Oxyde des Stickstoffs nicht mehr entweichen. Die nach dem Erkalten wieder rot aussehende Masse wird gepulvert und mit stark verdünnter Kalilauge angerieben, nach einiger Zeit auf einem Tuche gesammelt, gut ausgewaschen, geschlämmt und bei gelinder Wärme getrocknet. — Schon durch Glühen von Merkurinitrat allein würde Quecksilberoxyd erhalten werden:



Der Quecksilberzusatz geschieht aus ökonomischen Rücksichten, um den sonst unbenützt entweichenden Sauerstoff zu verwerten. Es bildet sich dabei zunächst Merkuronitrat.



Das Anreiben mit Kalilauge hat den Zweck, basisches Merkurinitrat zu zersetzen, welches, da man das Erhitzen nicht bis zur Glut steigern darf, stets in dem Glühprodukt enthalten ist.

Das rote Quecksilberoxyd bildet ein schweres, rotes Pulver, das unter dem Mikroskop deutlich Kristallform erkennen läßt. Beim Erhitzen färbt

es sich dunkelviolet, nimmt aber während des Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Beim Glühen zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff und verflüchtigt sich vollkommen. Nimmt man das Erhitzen in einem Probierrohre vor, so scheiden sich an den kälteren Stellen desselben glänzende Quecksilberkügelchen ab. — In Salzsäure löst es sich zu Merkurichlorid, in Salpetersäure zu Merkurinitrat. Von der gelben Modifikation unterscheidet es sich dadurch, daß es von Oxalsäure nicht in kurzer Zeit in weißes Quecksilberoxalat verwandelt wird.

Prüfung. Es soll unter Spaltung in Quecksilber und Sauerstoff beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. — Mit 10prozentiger Oxalsäurelösung geschüttelt, soll es nach 15 Minuten nicht in weißes Quecksilberoxalat verwandelt werden, es soll also kein durch Fällung dargestelltes Präparat sein. — Wird 1 g Quecksilberoxyd mit 2 cem Wasser und 2 cem konzentrierter Schwefelsäure gemischt, so darf, wenn man nach dem Erkalten 1 cem Ferrosulfatlösung auf dieses Gemisch schiebt, sich keine braune Zone bilden. Das Eintreten der Reaktion würde Salpetersäure anzeigen, die als basisches Merkurinitrat zugegen sein kann. — Eine 2prozentige, mit Hilfe von Salpetersäure bereitete Lösung soll klar sein (Trübung = metallisches Quecksilber), und darf auf Zusatz von Silbernitrat nur schwach opalisieren. Ein geringer Chlorgehalt ist also gestattet.

Hydrargyrum oxydatum via humida paratum, (flavum).

Die gelbe Modifikation des Quecksilberoxydes wird nach einer von dem Arzneibuch angegebenen Vorschrift wie folgt bereitet:

Eine filtrierte Lösung von 2 T. Merkurichlorid (Sublimat) in 40 T. Wasser wird allmählich in eine kalte und nötigenfalls gleichfalls filtrierte Mischung von 6 T. offizineller Natronlauge mit 10 T. Wasser eingetragen. Der entstehende gelbe Niederschlag wird nach dem Absetzen mit warmem Wasser gehörig ausgewaschen, auf einem Tuche oder Filter gesammelt und vor Licht geschützt bei etwa 30° getrocknet.

Quecksilberchlorid + Natriumhydroxyd = Quecksilberoxyd + Natriumchlorid + Wasser
 $\text{HgCl}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{HgO} + 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}.$

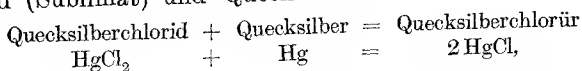
Erwähnt sei, daß die Quecksilberchloridlösung in die Natronlauge einzugießen ist und nicht umgekehrt, da sonst bei dem anfangs vorhandenen Überschuß von Quecksilbersalz Gelegenheit zur Bildung von basischem Merkurichlorid (Quecksilberoxychlorid $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$) gegeben ist. Letzteres bildet ein braunrotes Pulver.

Die Prüfung dieses Präparates erfolgt auf die nämliche Weise, wie unter Hydrargyrum oxydatum rubrum angegeben, mit dem Unterschied, daß es beim Schütteln mit 10prozentiger Oxalsäurelösung sich in weißes Merkurioxalat umwandeln soll. Es unterscheidet sich hierdurch die gelbe Modifikation von der roten.

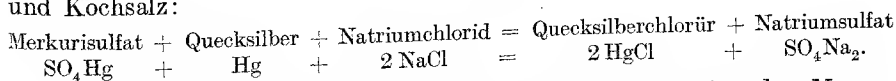
Das Merkurihydroxyd, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, ist nicht bekannt; wo dasselbe, wie beim Fällen von Merkurisalzlösungen mit ätzenden Alkalien, eigentlich entstehen sollte, zerfällt es sofort in Merkurioxyd und Wasser, $\text{Hg}(\text{OH})_2 = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}.$

Merkurochlorid, HgCl , Quecksilberchlorür, *Hydrargyrum chloratum (mite)*, *Kalomel*, kommt in der Natur als Quecksilberhomerz kristallisiert vor. Der Name „K a l o m e l“ stammt aus dem 17. Jahrhundert. Er ist abgeleitet vom Griechischen *καλός* (kalos) schön und *μέλας* (melas) schwarz, vermutlich wegen der Schwarzfärbung, die mit Ammoniak

eintritt. Dargestellt wird es durch Sublimation eines innigen Gemenges von Merkurichlorid (Sublimat) und Quecksilber:



oder durch Sublimation eines Gemenges von Merkurisulfat, Quecksilber und Kochsalz:

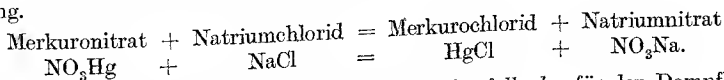


Man erhält es durch Sublimation in großen, durchscheinenden Massen von strahlig kristallinischem Gefüge, welche denen des Merkurichlorids (Sublimats) ähnlich sehen. Beide können aber dadurch unterschieden werden, daß Kalomel beim Ritzen mit dem Fingernagel einen gelben Strich, Sublimat einen weißen Strich gibt. — Die durch Sublimation erhaltenen kristallinischen Massen werden gepulvert und, um das stets anwesende Merkurichlorid zu entfernen, so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, als dieses noch etwas Lösliches aufnimmt. Der so gereinigte Kalomel wird hierauf geschlämmt, bei gelinder Wärme getrocknet und kommt nun als schweres gelblichweißes Pulver unter dem Namen *Hydrargyrum chloratum mite praeeparatum* oder *laevigatum* in den Handel.

Außer dem präparierten Kalomel gibt es noch zwei andere Sorten.

Hydrargyrum chloratum vapore paratum, Dampfkalomel oder Kalomel à la vapeur. Er wird gewonnen, indem man Kalomeldämpfe und Wasserdämpfe zusammentreffen läßt. Durch die plötzliche Abkühlung verdichtet sich der Kalomel zu einem Kristallpulver von so feiner Verteilung, wie man sie durch mechanische Zerkleinerung nicht erreichen kann. In therapeutischer Beziehung ist der Wirkungswert beider Präparate nicht der gleiche. Der Dampfkalomel wirkt seiner feineren Verteilung wegen bedeutend energischer als der präparierte und darf nur dispensiert werden, wenn er als solcher ausdrücklich verordnet wurde.

Hydrargyrum chloratum via humida paratum ist ein noch feiner verteiltes Präparat als das vorhergehende. Es wird dargestellt durch Fällen einer verdünnten Merkuronitratlösung mit Kochsalz und bildet ein weißes Pulver von höchst feiner Verteilung.

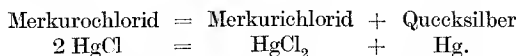


In therapeutischer Beziehung gilt für dasselbe ebenfalls das für den Dampfkalomel Gesagte, nur noch in höherem Maße. Es ist nicht offizinell.

Die drei Kalomelsorten unterscheiden sich nur durch den verschiedenen Grad der feinen Verteilung. Chemisch sind sie vollkommen gleich zusammengesetzt.

Das Merkurochlorid ist in Wasser und Weingeist und auch in verdünnten Säuren unlöslich. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Merkurochlorid, ohne vorher zu schmelzen, vollkommen. Unter dem

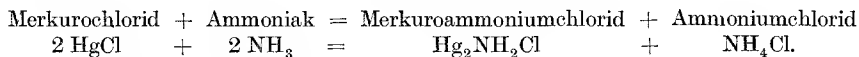
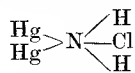
Einfluß des Lichtes zersetzt es sich leicht in Quecksilber und Merkurichlorid:



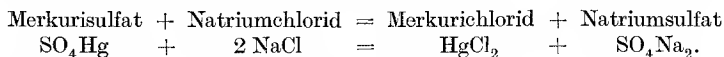
Es muß daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Prüfung. Erhitzt soll Merkurochlorid, ohne zu schmelzen, sich vollkommen verflüchtigen. Ein Rückstand könnte von zufälliger oder absichtlicher Verunreinigung durch alkalische Erden (Kreide) und andere nicht flüchtige Stoffe herühren. — Mit Natronlauge erhitzt, soll es keinen Ammoniakgeruch entwickeln. Diese Prüfung bezieht sich auf eine etwaige Verwechslung mit weißem Präzipitat (Hydrargyrum praecipitatum album). — 1 g Merkurochlorid, mit 10 ccm verdünntem Weingeist geschüttelt, liefere ein Filtrat, welches weder durch Silbernitratlösung weiß getrübt (lösliche Chloride, Merkurichlorid) noch durch Schwefelwasserstoffwasser dunkel gefärbt wird. Dunkle Färbung = lösliche Quecksilbersalze, besonders Merkurichlorid. Die vorstehend angegebenen Reaktionen gelten für beide in das Arzneibuch aufgenommenen Präparate. — Die Frage, ob ein vorliegendes Präparat lävigierter oder durch Dampf bereiteter Kalomel ist, wird am besten durch vergleichende mikroskopische Untersuchung entschieden.

Behandelt man Kalomel mit Ammoniakflüssigkeit, so färbt er sich schwarz, indem sich Ammoniumchlorid und Merkuroammoniumchlorid, $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$, bildet, Ammoniumchlorid, NH_4Cl , in welchem zwei Wasserstoffatome durch einwertige Hg-Atome ersetzt sind:



Mercurichlorid, HgCl_2 , *Hydrargyrum bichloratum (corrosivum)*, Quecksilberchlorid, Sublimat. Die Bezeichnung „Sublimat“ rührt daher, daß das Quecksilberchlorid die älteste Verbindung ist, die durch Sublimation dargestellt wurde. Es ist bereits im 8. Jahrhundert von Geber dargestellt worden. Es wird technisch dargestellt durch Sublimation einer Mischung von Merkurisulfat und Kochsalz.



Durch die Sublimation wird das Mercurichlorid in Form weißer, durchscheinender, kristallinischer Krusten erhalten, die denen des Kalomels ähnlich sehen, aber beim Ritzen mit dem Fingernagel einen weißen Strich geben. Der so gewonnene Sublimat ist noch nicht ganz rein, sondern meist noch mit geringen Mengen Kalomel und auch wohl mit Arsenverbindungen verunreinigt. Um diese zu entfernen, wird er einer nochmaligen vorsichtigen Sublimation unterworfen und kommt dann als *Hydrargyrum bichloratum resublimatum* in den Handel. Kleinere Mengen können auch durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden.

Der Ätzsublimat kommt in den Handel entweder in Form kompakter Massen oder in kleinen glänzenden Kristallen. Beim Zerreiben gibt er ein

rein weißes Pulver und unterscheidet sich dadurch vom Kalomel, der beim Pulvern eine gelbliche Farbe annimmt. 1 T. ist in etwa 16 T. Wasser von mittlerer Temperatur oder in 3 T. siedendem Wasser löslich; die Lösung reagiert sauer, wird aber durch Zusatz von Natriumchlorid neutral (s. u.). 1 T. löst sich ferner in 3 T. Weingeist oder in 12—14 T. Äther.

Für niedrig organisierte Tiere ist Quecksilberchlorid schon in sehr geringen Mengen ein tödliches Gift. Man benützt es daher zum Imprägnieren von Herbarien, Käfer- und Schmetterlingsammlungen, ausgestopften Tieren, um Würmer, Milben und anderes Ungeziefer fernzuhalten, zum Töten von Bakterien (Sterilisieren von Verbandmaterial) u. s. w. Durch reduzierende Agentien, z. B. Zinnchlorür, wird es erst zu Merkurochlorid (Kalomel), dann zu metallischem Quecksilber reduziert.

Prüfung. Es seien kristallinische Stücke oder ein weißes kristallinisches Pulver. Erhitzt soll es erst schmelzen und schließlich ohne Rückstand sich verflüchtigen. — Die wäßrige Lösung soll schwach sauer reagieren, auf Zusatz von Natriumchloridlösung aber neutral werden. Es ist eine besondere Eigentümlichkeit des Sublimates, daß Chloralkalien die saure Reaktion desselben aufheben, ist aber freie Salzsäure zugegen, so bleibt die saure Reaktion auch nach Zusatz von Natriumchlorid bestehen. — In der wäßrigen Lösung soll Silbernitrat einen käsigen weißen Niederschlag von Silberchlorid hervorbringen, Schwefelwasserstoff schwarzes Merkurisulfid fällen. Diese Reaktionen bezwecken, die Identität des Präparates festzustellen.

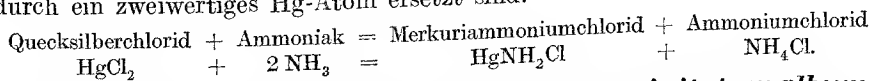
Fügt man zu einer Lösung von Quecksilberchlorid Kalium-, Natrium- oder Ammoniumchlorid, so verschwindet die saure Reaktion, indem neutral reagierende Doppelsalze entstehen. — Diese Doppelsalze haben die Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 + 2 \text{KCl}$ (oder 2NaCl oder $2 \text{NH}_4\text{Cl}$), doch kann das Verhältnis zwischen den Komponenten auch ein anderes sein. Sie sind in Wasser leichter löslich als das Quecksilberchlorid und wirken weniger ätzend.

Von dieser Eigenschaft des Quecksilberchlorids macht man Gebrauch bei der Herstellung von Sublimatverbandstoffen und bei der Darstellung und Verwendung von Sublimatpastillen. Letztere bestehen aus einem Gemisch von Natriumchlorid und Quecksilberchlorid und geben beim Auflösen in Wasser das leicht lösliche Doppelsalz.

Das Ammoniumchloriddoppelsalz führt den Namen

Alembrothsalt, *Sal Alembrothi*, Ammoniumquecksilberchlorid, $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Es kristallisiert aus Lösungen von 1 T. Ammoniumchlorid und 2 T. Merkurichlorid. In Wasser ist es leicht löslich, die Lösung reagiert neutral.

Fügt man zu einer Lösung von Quecksilberchlorid Ammoniakflüssigkeit, so entsteht ein weißer Niederschlag von Merkuriammoniumchlorid HgNH_2Cl , Ammoniumchlorid, NH_4Cl , in welchem zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Hg-Atom ersetzt sind.



Merkuriammoniumchlorid, *Hydrargyrum praecipitatum album*, weißer Quecksilberpräzipitat. Zur Darstellung dieses Präparates hat das Arzneibuch eine Vorschrift gegeben, welche streng ein-

zuhalten ist, da schon geringe Abweichungen ein Präparat von anderer Zusammensetzung ergeben.

2 T. Merkurichlorid werden in 40 T. warmem Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung wird nach dem Erkalten langsam mit 3 T. Ammoniakflüssigkeit oder so viel vermischt, daß freies Ammoniak vorhanden ist. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und, nachdem er gut abgetropft ist, mit 18 T. destilliertem Wasser ausgewaschen, schließlich bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur im Dunkeln getrocknet.

Zu dieser Vorschrift ist folgendes zu bemerken: „Die Fällung muß in erkalteter Lösung erfolgen und in der vorgeschriebenen Weise die Ammoniakflüssigkeit in die Quecksilberlösung eingegossen werden. Das umgekehrte Verfahren würde die Erlangung eines abweichend zusammengesetzten Präparates zur Folge haben. Die Menge des zum Auswaschen verwendeten Wassers ist genau einzuhalten; bringt man dazu mehr Wasser in Anwendung, so bildet sich leicht eine gelbgefärbte basische Verbindung, das sogenannte Oxymerkuriammoniumchlorid von der Formel $2 \text{HgNH}_2\text{Cl} \cdot \text{HgO}$.

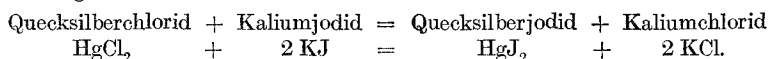
Der weiße Präzipitat bildet weiße, amorphe, leicht zerreibliche Massen, die in Wasser und Weingeist unlöslich sind. In Ammoniumchlorid löst er sich ziemlich reichlich auf; ebenso in heißer Salpetersäure unter Bildung von Merkurinitrat. Von verdünnter Essigsäure wird er beim Erwärmen vollständig gelöst. — Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Ammoniak frei unter Abscheidung von gelbem Quecksilberoxyd. Leicht löslich ist der weiße Quecksilberpräzipitat in Ammoniumkarbonatlösung.

Prüfung. Beim Erhitzen soll er nicht schmelzen, aber unter Zersetzung vollkommen flüchtig sein. — Diese Eigenschaft hat ihm den Namen des unschmelzbaren Präzipitates eingetragen zum Unterschiede von dem aus Alembrothsalz dargestellten sogenannten schmelzbaren Präzipitat Merkuridiammoniumchlorid, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. In verdünnter Essigsäure soll er beim Erwärmen löslich sein. (Kalomel würde ungelöst bleiben.)

Merkurojodid, HgJ_2 , *Hydrargyrum jodatum flavum*, Quecksilberjodür. Durch Fälln einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Kaliumjodid wird niemals ein Präparat von konstanter Zusammensetzung erhalten.

Es wird deshalb dargestellt durch Zusammenreiben von 8 T. reinem Quecksilber und 5 T. Jod mit Hilfe von etwas Spiritus. Das Reiben ist fortzusetzen, bis mit der Lupe Quecksilberkügelchen nicht mehr zu entdecken sind. Darauf wird das grüngelbliche Pulver so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis es nichts Lösliches mehr an denselben abgibt. Es hat dies den Zweck, das Merkurijodid, welches sich stets in geringen Mengen bildet und in Alkohol löslich ist, zu entfernen. Das ausgewaschene Präparat wird hierauf unter Lichtabschluß bei gelinder Wärme getrocknet. Das Quecksilberjodür ist ein gelblichgrünes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches, in Kaliumjodidlösung leicht lösliches Pulver. Unter dem Einfluß des Lichtes zerfällt es, ähnlich wie der Kalomel, in Quecksilber und Merkurijodid und muß daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Merkurijodid, HgJ_2 , *Hydrargyrum bijodatum (rubrum)*, Quecksilberjodid. Eine Lösung von 4 T. Merkurichlorid in 80 T. Wasser wird mit einer Lösung von 5 T. Kaliumjodid in 15 T. Wasser gemischt, und der entstandene Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bei 100° getrocknet.



Das Merkurijodid bildet ein lebhaft rotes kristallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich, aber in 130facher Menge kalten oder 20facher Menge siedenden Weingeistes löslich ist. Die weingeistige Lösung ist farblos. Es löst sich ferner mit großer Leichtigkeit in einer Kaliumjodidlösung unter Bildung des Doppelsalzes $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ auf, dessen wäßrige, mit Kalilauge versetzte Lösung unter dem Namen *Nesslersches Reagens* Anwendung zum Nachweis von Ammoniak findet (s. u.).

Beim Erhitzen auf 150° wird das Merkurijodid plötzlich gelb, schmilzt dann und sublimiert in gelben Nadeln. Berührt man die letzteren mit einem harten Körper, z. B. einem Glasstab, so werden sie rot und verwandeln sich in ein Aggregat von quadratischen Oktaedern. Durch Einwirkung des Lichtes verliert das Merkurijodid seine schöne Farbe; es wird allmählich braun und muß daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Prüfung. Es soll beim Erhitzen im Reagensrohre erst gelb werden, dann schmelzen, sich schließlich vollkommen verflüchtigen und ein gelbes Sublimat geben, welches beim Erkalten wieder rot wird (s. oben). — Die erkaltete alkoholische Lösung soll farblos sein und nicht sauer reagieren (Mercurichlorid). — Wird das Merkurijodid mit Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nur schwach dunkel gefärbt (durch Bildung von Quecksilbersulfid) und durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt werden. Das Auftreten einer starken Färbung oder Fällung mit Schwefelwasserstoff und mit Silbernitrat würde auf eine Verunreinigung mit in Wasser löslichem Mercurichlorid hinweisen.

Der Nachweis von Ammoniumverbindungen mit einer alkalischen Lösung von Quecksilberjodid-Kaliumjodid (*Nesslers Reagens*) beruht auf der Bildung von *Oxydimerkuriammoniumjodid* ($\text{HgNH}_2\text{J} + \text{HgO}$), einer rotbraun gefärbten unlöslichen Verbindung, welche bei Gegenwart von genügenden Mengen Ammoniak als rotbrauner Niederschlag sich ausscheidet. Spuren von Ammoniak (1 mg NH_3 in 1000 ccm Wasser) rufen noch eine deutliche Gelbfärbung hervor.

Mercurisulfid, HgS , *Schwefelquecksilber*, ist in zwei Modifikationen bekannt.

1. **Kristallinisches oder rotes Mercurisulfid**, *Zinnober*, *Cinnabaris*, kommt natürlich als Zinnober vor und wird künstlich durch Sublimation einer Mischung von 200 T. Quecksilber und 32 T. Schwefel erhalten. Diese Modifikation ist im präparierten (feingeschlämmten) Zustande als rote Malerfarbe geschätzt.

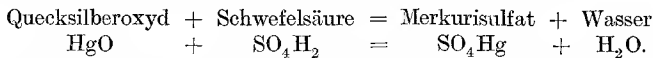
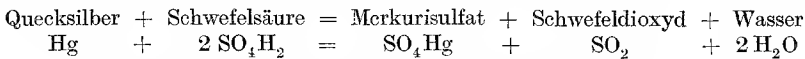
Seines hohen Preises wegen ist der Zinnober vielfachen Verfälschungen, z. B. durch Mennige, Eisenoxyd, Chromverbindungen, ausgesetzt. Eine schnelle Prüfung gründet sich darauf, daß er beim Erhitzen vollkommen oder fast vollkommen flüchtig sein muß. Die angegebenen Verunreinigungen würden zurückbleiben. Ferner darf er an heiße Salpetersäure nichts Lösliches abgeben. In Lösung würden Eisen und Blei gehen und durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachzuweisen sein. Endlich muß sich Zinnober vollkommen in Königswasser auflösen. Ein roter Rückstand könnte von Ziegelmehl herrühren.

2. **Amorphes oder schwarzes Mercurisulfid**, *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*. Wird durch Fällen einer Quecksilbersalzlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes, schwarzes Pulver gewonnen. — In früheren Pharmakopöen war

unter dem Namen *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*, *Aethiops mineralis*, ein amorphes Merkursulfid aufgenommen, welches durch Zusammenreiben von 200 T. Quecksilber mit 32 T. Schwefel erhalten wurde.

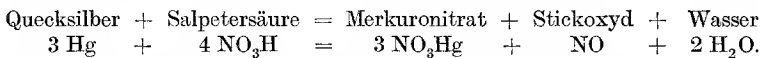
Beide Modifikationen des Merkursulfids sind in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich, lösen sich aber in Königswasser unter Bildung von Quecksilberchlorid und Abscheidung von Schwefel auf.

Merkurisulfat, SO_4Hg , *Hydrargyrum sulfuricum*, schwefelsaures Quecksilberoxyd, wird durch Erwärmen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure erhalten.



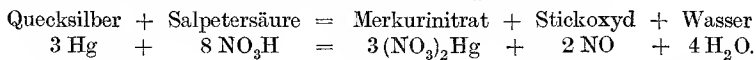
Es bildet weiße Massen, die beim Erhitzen gelb werden. Dieses Salz wird bisweilen in den Apotheken gefordert, um in galvanischen Elementen die Zinkplatten auf nassem Wege zu amalgamieren. — Durch viel Wasser wird es in Schwefelsäure und ein gelbes basisches Merkursulfat von der Zusammensetzung $\text{SO}_4\text{Hg} \cdot 2 \text{HgO}$ zersetzt, welches früher unter dem Namen *Turpethum minerale* arzneiliche Verwendung fand.

Merkuronitrat, NO_3Hg , *Hydrargyrum nitricum oxydulatum*, salpetersaures Quecksilberoxydul, wird durch Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf einen Überschuß von Quecksilber erhalten und kristallisiert in weißen Kristallen mit 2 Molekeln H_2O .



In schwach salpetersaurem Wasser löst sich dieses Salz (in der Kälte) unverändert auf; durch reines Wasser aber wird es zerlegt in ein saures lösliches Salz und ein basisches unlösliches, welches letztere in Form gelber Kristalle sich abscheidet.

Merkurinitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, *Hydrargyrum nitricum oxydatum*, salpetersaures Quecksilberoxyd, entsteht beim Auflösen von Quecksilber in konzentrierter heißer Salpetersäure.



Das kristallisierte, normale Salz ist nur schwierig zu erlangen, da es leicht in basisches Salz übergeht. Es dient namentlich zur Darstellung des Quecksilberoxydes und zur maßanalytischen Bestimmung des Harnstoffs, weil es mit diesem eine unlösliche Verbindung eingeht.

Reaktionen auf Quecksilberverbindungen.

Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Merkursulfid, das in Säuren unlöslich ist, sich aber in Königswasser löst — Zinnchlorür bewirkt beim Erwärmen Ausscheidung von grauem metallischem Quecksilber. — Wird eine Quecksilbersalzlösung auf ein blankes Kupferblech

gebracht, so bildet sich ein weißer glänzender Fleck von metallischem Quecksilber, der beim Erhitzen verschwindet.

Unterschied zwischen Merkuro- und Merkurverbindungen.

| Reagens: | Merkuroverbindungen: | Merkurverbindungen: |
|----------------|--|---|
| Kalilauge. | Es entsteht schwarzes Merkurooxyd, Hg_2O . | Es entsteht gelbes Merkurioxyd, HgO . |
| Ammoniak. | Schwarzer Niederschlag der Amidverbindung der Merkurreihe. | Weißer Niederschlag der Amidverbindung der Merkurreihe. |
| Natriumchlorid | Die löslichen geben weißen Niederschlag von HgCl (Kalomel). | Flüssigkeit bleibt klar. |

Wismut.

Bismutum. Bi = 208,0.

Das Wismut kommt in der Natur meist im gediegenen Zustande, ferner als Wismutsulfid, Bi_2S_3 , Wismutglanz und als Wismutoxyd, Bi_2O_3 , Wismutocker, vor. Wismut und seine Erze sind nur wenig verbreitet, die hauptsächlichsten Fundorte sind das sächsische Erzgebirge, Kalifornien und Mexiko.

Aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen kann das Wismut durch direkte Reduktion mit Kohle, aus den Schwefelerzen nach vorherigem Rösten derselben an der Luft durch die gleiche Operation gewonnen werden. Das gediegene Wismut kann von dem Gestein durch Ausschmelzen (Aussaigern) getrennt werden, meist wird das wismuthaltige Gestein aber ähnlich wie andere Erze mit Kohle verhüttet.

Es ist ein rötlichweißes, glänzendes, kristallinisches Metall, das an der Luft unverändert bleibt. Sein spezifisches Gewicht ist = 9,78. Es ist so spröde, daß es sich pulvern läßt. Es schmilzt bei 264° und destilliert bei Weißglut. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Wismutoxyd, Bi_2O_3 .

In Salzsäure ist es unlöslich, ebenso in verdünnter Schwefelsäure. Konzentrierte heiße Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Schwefelsäureanhydrid zu Wismutsulfat. Salpetersäure löst es schon in der Kälte zu Wismutnitrat.

Kolloidales Wismut erhält man durch Eintragen von alkalischer Wismuttartratlösung in alkalische Zinnchlorürlösung und Erwärmen der Flüssigkeit als schwarzbraunen Niederschlag. Es ist in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Das in den Handel kommende Wismutmetall ist niemals rein; es enthält stets kleine Mengen von anderen Metallen, wie Blei, Zinn, Kupfer, Antimon, Arsen. Zum Zwecke der Reinigung schmilzt man es mit wenig Sal-

peter zusammen, wobei die Verunreinigungen leichter oxydiert werden als das Wismut und in die Schlacke übergehen.

Legierungen des Wismuts mit anderen Metallen zeigen fast durchweg einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt. Eine Legierung aus 4 T. Wismut, 1 T. Cadmium, 1 T. Zinn und 2 T. Blei (*Wood'sches Metall*) schmilzt schon bei 65°. Eine Legierung aus 2 T. Wismut, 1 T. Blei und 1 T. Zinn (*Roses Metall*) schmilzt bei 94°.

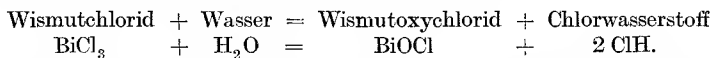
In seinen Verbindungen ist das Wismut dreiwertig.

Charakteristisch für die Salze des Wismuts ist, daß sie durch viel Wasser in unlösliche basische Salze verwandelt werden; die entstehenden Niederschläge sind in Weinsäure unlöslich; hierdurch unterscheiden sich die Wismutsalze von den sonst sich ähnlich verhaltenden Antimonsalzen.

Wismutoxyd, Bi_2O_3 , *Bismutum oxydatum*, kommt als Wismutocker natürlich vor und kann durch Verbrennen von Wismut an der Luft oder durch Glühen von Wismutnitrat dargestellt werden. Es ist ein gelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, welches in Wasser und in Alkalien unlöslich ist.

Wismuthydroxyd, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, wird aus Wismutsalzlösungen durch starke Basen (Kalilauge) als weißer Niederschlag abgeschieden; durch Trocknen bei 100° geht es in das Wismutmetahydrat, BiO_2H , über. $\text{Bi}(\text{OH})_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{BiO}_2\text{H}$.

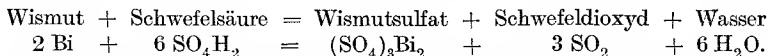
Wismutchlorid, BiCl_3 , *Bismutum chloratum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Wismut oder durch Auflösen desselben in Königswasser erhalten. Es bildet eine weiße, fettartige Masse, welche in salzsäurehaltigem Wasser klar löslich ist. Durch viel Wasser wird aus einer solchen Lösung ein weißer kristallinischer Niederschlag von Wismutoxychlorid, BiOCl , ($\text{O}=\text{Bi}-\text{Cl}$) abgeschieden.



Wismutoxyjodid, BiOJ , *Bismutum oxyjodatum*. Zur Darstellung löst man 9,5 T. kristallisiertes Wismutnitrat in 12–15 T. Eisessig, verdünnt diese Lösung mit etwas Wasser und trägt sie allmählich unter Umrühren in eine Lösung von 3,2 T. Kaliumjodid und 5,5 T. Natriumacetat in 250 T. Wasser ein. Man wäscht den entstandenen lebhaft roten Niederschlag mit Wasser und trocknet bei 100°. — Lebhaft rotes Pulver, unlöslich in Wasser und anderen Lösungsmitteln.

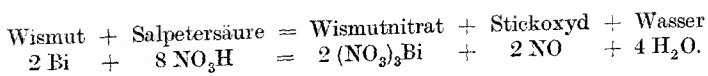
Wismutsulfid, Bi_2S_3 , Schwefelwismut, kommt in der Natur als Wismutglanz vor und wird künstlich erhalten durch Fällen einer Wismutsalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein braunschwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

Wismutsulfat, $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2$, *Bismutum sulfuricum*, schwefelsaures Wismut, wird durch Auflösen von metallischem Wismut in konzentrierter heißer Schwefelsäure erhalten.



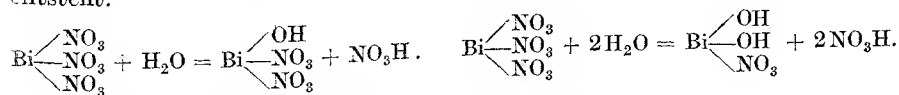
Es kristallisiert in feinen, weißen Nadeln und läßt sich mit Hilfe von Schwefelsäure klar in wenig Wasser auflösen. Durch Zusatz von viel Wasser aber fällt aus dieser Lösung unlösliches basisches Wismutsulfat als weißer Niederschlag aus.

Wismutnitrat, $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$, *Bismutum nitricum*, neutrales Wismutnitrat. Wird Wismutmetall oder Wismutoxyd in einem Überschuß von Salpetersäure gelöst, so kristallisiert aus der salpetersauren Lösung das neutrale Salz mit 5 Molekeln Wasser in Form großer, durchsichtiger Tafeln aus.



In wenig Wasser lösen sich dieselben, namentlich wenn etwas Salpetersäure zugesetzt wurde, klar auf; beim Vermischen mit viel Wasser aber trübt sich die klare Lösung unter Abscheidung eines weißen, aus basischem Wismutnitrat bestehenden Niederschlages.

Wismutsubnitrat, *Bismutum subnitricum*, basisches Wismutnitrat. Fügt man zu einer klaren Lösung von Wismutnitrat in wenig Wasser mehr Wasser hinzu, so entsteht ein weißer Niederschlag von basischen Wismutnitraten, deren Zusammensetzung je nach der Menge des Wassers schwankt. Die Bildung dieser basischen Verbindungen erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß von den mit dem Wismutatombundenen drei NO_3 -Gruppen durch die Einwirkung des Wassers eine oder zwei durch Hydroxylgruppen (OH) ersetzt werden, wobei freie Salpetersäure entsteht.



Aus der Verbindung $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ kann dann noch Wasser austreten, wodurch BiONO_3 , $\left(\text{Bi} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \text{NO}_3 \end{array}\right)$, entsteht. Die basischen Wismutnitratsverbindungen stehen also je nach der Menge des Wassers aus $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ und BiONO_3 oder meistens aus einem Gemisch dieser drei Verbindungen. Wird die vom Arzneibuch angegebene Vorschrift genau innegehalten, so besteht das erhaltene Wismutsubnitrat der Hauptsache nach aus der Verbindung $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$.

Darstellung. Zu 5 T. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2, welche auf 75—90° erhitzt wurden, wird allmählich, aber ohne Unterbrechung, 1 T. grobpulvertes Wismut eingetragen, und die gegen das Ende sich abschwächende Einwirkung der Säure auf das Wismut durch Erwärmen unterstützt.

Das Wismut löst sich hierbei zu Wismutnitrat auf. Etwa vorhandenes Arsen wird hierbei in arsensaures Wismut, AsO_4Bi , übergeführt, welches unlöslich ist und sich als weißer Bodensatz absetzt.

Nach erfolgter Auflösung läßt man das Ganze einige Zeit ruhig stehen, filtriert alsdann die klare Flüssigkeit von dem vorhandenen Bodensatz durch Asbest oder Glaswolle klar ab und dampft sie zur Kristallisation ein. Die Kristalle werden mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser abgespült.

Hierauf reibt man 1 T. der Kristalle mit 4 T. Wasser sehr fein an und gießt diese Mischung unter Umrühren in 21 T. siedendes Wasser.

Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem Abfließen der anhaftenden Flüssigkeit mit einem gleichen Raunteile kalten Wassers nachgewaschen und nach dem Abfließen der Flüssigkeit bei 30° getrocknet.

Das basische Wismutnitrat ist ein weißes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches feuchtes blaues Lackmuspapier rötet. Unter dem Mikroskop betrachtet, läßt es sich als aus kleinen Kristallen bestehend er-

kennen. Je heißer die bei der Fällung angewendeten Flüssigkeiten waren, desto kleiner fallen die Kristalle aus. In starker Salpetersäure löst es sich zu neutralem Wismutnitrat auf, in verdünnter Schwefelsäure zu neutralem Wismutsulfat.

Prüfung. Beim Glühen soll es unter Entwicklung gelbroter Dämpfe (Oxyde des Stickstoffs, NO_2) 79—82 Proz. gelbes Wismutoxyd hinterlassen. (Identitätsprüfung; läßt zugleich erkennen, ob das Präparat unter genauer Berücksichtigung des Arzneibuches dargestellt wurde, da schon geringere Abweichungen die Menge des Glührückstandes erheblich beeinflussen.) — 0,5 g Wismutsubnitrat sollen sich in 25 cm verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte und ohne Entwicklung von Kohlensäureanhydrid zu einer klaren Flüssigkeit lösen. Eine Trübung könnte von gebildetem Bleisulfat herrühren; Kohlensäureentwicklung würde einen Gehalt an basischem Wismutkarbonat vermuten lassen. — Ein Teil der erhaltenen schwefelsauren Lösung wird mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt, wodurch das Wismut vollständig als Wismuthydroxyd in Form eines weißen Niederschlages ausfällt. Die abfiltrierte Flüssigkeit soll farblos sein (Blaufärbung würde auf Kupfer deuten). — Ein anderer Teil der schwefelsauren Lösung wird stark mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom ausgeschiedenen braunen Wismutsulfid abfiltrierte Flüssigkeit soll beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher könnte von einer Verunreinigung mit Alkalien oder alkalischen Erden herrühren. (Die Schwefelsäure muß natürlich durch starkes Erhitzen verjagt werden.)

In 5 cm Salpetersäure sollen sich 0,5 g basisches Wismutnitrat klar auflösen. Eine erhebliche bleibende Trübung könnte von einer Verunreinigung durch schwerlösliches Wismutarseniat herrühren. — Die verdünnte salpetersaure Lösung soll weder durch Silbernitrat, noch durch Baryumnitrat getrübt werden (Chloride und Sulfate). — Mit Natronlauge im Überschuß erhitzt, soll es kein Ammoniak entwickeln, also keine Ammoniakverbindungen enthalten; dieselben können in käuflichen Präparaten enthalten sein, da bisweilen in chemischen Fabriken nach einem modifizierten Verfahren Ammoniak bei der Darstellung angewendet wird. — Führt man 1 g basisches Wismutnitrat durch Glühen in Wismutoxyd über und löst dieses nach dem Erkalten und Zerreiben in 3 cm Zinnchlorürlösung, so soll die Flüssigkeit im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen (Arsen).

Wismutkarbonate. Das neutrale Wismutkarbonat ist nicht bekannt. Basisches Wismutkarbonat von der Formel $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{Bi}(\text{OH})_3$ wird erhalten durch Fällen einer Wismutsalzlösung mit Natriumkarbonat. Es ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches in der Medizin unter dem Namen *Bismutum (sub-) carbonicum* Anwendung findet. Seiner rein weißen Farbe wegen und weil es ungiftig ist, wird es auch bisweilen an Stelle der giftigen Bleipräparate als weiße Schminke benützt.

Reaktionen auf Wismutverbindungen.

Mit Schwefelwasserstoff geben sie braunes, in verdünnten Säuren unlösliches Wismutsulfid. — Ammoniak fällt weißes Wismuthydroxyd. Kaliumjodid gibt mit Wismutsalzlösungen intensiv gelbe oder gelbbraune Färbung oder rotbraunen Niederschlag. 1 mg Bi in 100 cm Wasser gibt noch eine deutliche Gelbfärbung. — Werden klare Wismutsalzlösungen mit viel Wasser versetzt, so scheiden sich unlösliche basische Salze ab, welche in Weinsäure unlöslich sind und sich dadurch von den sonst ähnlichen basischen Antimonverbindungen unterscheiden.

Gold.*Aurum.* Au = 197,2.

Das Gold findet sich in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustande und ist seit den ältesten Zeiten bekannt und benützt worden. Indessen kommt es nie ganz rein vor, sondern immer mit anderen Metallen, namentlich Silber, legiert. Wichtige Fundstätten von Gold sind: Kalifornien, Alaska, Britisch-Nordamerika, Brasilien, die Uralgegend, Südafrika, Australien. Es ist ein ziemlich weit verbreitetes Metall, doch kommt es meist in nur geringen Mengen vor. So enthält fast jeder Flußsand minimale Mengen von Gold, und am Rhein und an der Donau bestanden früher Goldwäschereien von beträchtlichem Umfang. — In Europa beschränkt sich die Goldproduktion auf einige wenige Gegenden, z. B. Siebenbürgen, Ungarn, Schlesien, Sachsen, Harz.

Die Gewinnung des Goldes zerfällt, da es stets von Silber begleitet ist, in die Gewinnung einer silberhaltigen Goldlegierung und in die Trennung dieser Metalle. Im wesentlichen sind es drei Prozesse, nach denen die goldhaltigen Gesteine verarbeitet werden.

1. Der Schlämmprozess. Der goldhaltige Sand oder die zerkleinerten goldführenden Gesteine werden in geeigneten Apparaten (primitiven bis zu den kompliziertesten) durch fließendes Wasser gewaschen. Das spezifisch schwere Gold sinkt zu Boden, während die leichteren Teilchen fortgeschwemmt werden.

2. Das Amalgamierungsverfahren. Es ist in seiner Ausführung dem vorigen ähnlich, nur geschieht das Schlämmen unter Zusatz von Quecksilber, welches die goldhaltige Legierung aufnimmt. Aus dem gewonnenen Goldamalgam wird durch Destillation das Quecksilber abgeschieden.

3. Cyanlaugerei. Die letzten Reste des wegen der sehr feinen Verteilung in den Erzen bei den beiden ersten Verfahren verbleibenden Goldes werden dadurch gewonnen, daß man die fein gemahlene Erze wiederholt mit 2–3prozentigen Lösungen von Cyankalium in der Kälte, aber unter Zutritt der Luft behandelt. Das vorhandene Gold geht in Lösung als Goldecyanürcyankalium und wird aus der Lösung durch Zink oder auch elektrolytisch abgeschieden.

Gold + Kaliumcyanid + Sauerstoff + Wasser = Goldecyanürcyankalium + Kaliumhydroxyd
 $2 \text{ Au} + 4 \text{ CNK} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ Au(CN)}_2\text{K} + 2 \text{ KOH},$

Goldecyanürcyankalium + Zink = Zinkcyanidecyankalium + Gold
 $2 \text{ Au(CN)}_2\text{K} + \text{Zn} = \text{Zn(CN)}_4\text{K}_2 + 2 \text{ Au}.$

Trennung vom Silber. Die Scheidung des Silbers vom Golde wurde früher durch die sogenannte Quartation, Scheidung durch die Quart, vorgenommen. Hierbei wurde eine Legierung, welche auf 1 T. Gold mindestens 3 T. Silber enthielt, mit heißer Salpetersäure behandelt. Das Silber löste sich auf, während Gold zurückblieb. Enthält aber die Legierung mehr Gold als 25 Proz., so gelingt die Scheidung nicht, da das Silber in diesem Falle von Salpetersäure nicht mehr völlig herausgelöst wird. In diesem Falle wird der goldhaltigen Legierung so viel Silber zugeschmolzen, daß der Goldgehalt unter 25 Proz. herabgedrückt wird.

Gegenwärtig ist diese Methode durch das Affinierungsverfahren ersetzt. Dasselbe hat den Vorzug der größeren Billigkeit und den, daß es sich auf Legierungen von fast allen Gehalten anwenden läßt. Es beruht darauf, daß von heißer konzentrierter Schwefelsäure wohl Silber und Kupfer, nicht aber Gold aufgelöst wird und ist besonders geeignet, aus nur geringhaltigen Legierungen das Gold mit Vorteil zu gewinnen. So wurden nach diesem Verfahren in der Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. die außer Verkehr gesetzten deutschen Silbermünzen (welche geringe Mengen Gold enthielten) mit erheblichem Gewinn auf Gold verarbeitet.

Im kompakten Zustande besitzt das Gold eine schön gelbe Farbe, lebhaften Glanz und hohe Politurfähigkeit. Aus Lösungen gefällt, bildet es ein braunes Pulver. Das spezifische Gewicht des Goldes ist = 19,2—19,6; der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1100°. Durch Zusatz anderer Metalle wird die Farbe des Goldes verändert; durch Silber wird sie heller, durch Kupfer rötlicher. In reinem Zustande ist Gold fast so weich wie Blei; es besitzt aber im Gegensatz zu diesem große Festigkeit und von allen Metallen die höchste Zähigkeit und Dehnbarkeit. Es läßt sich zu Blättchen von $\frac{1}{10000}$ mm Dicke ausschlagen, 1 g Gold kann zu einem Drahte von 2000 m Länge ausgezogen werden. In dünnen Schichten, z. B. als Blattgold, läßt es das Licht grünblau durchscheinen.

Es ist ferner ausgezeichnet durch seine hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. An der Luft ist es bei jeder Temperatur beständig; selbst durch Glühen im Sauerstoffstrome kann es nicht oxydiert werden, ebensowenig wird es von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Alkalien angegriffen. Dagegen löst es sich auf in Königswasser, einer Mischung von 1 T. Salpetersäure und 3 T. Salzsäure, unter Bildung von Goldchlorid. Die Wirkung des Königswassers ist darauf zurückzuführen, daß dasselbe beim Erwärmen freies Chlor bildet, welches sich mit Gold verbindet. Ähnlich wie Chlor wirkt Brom; Jod dagegen ist fast ohne Einwirkung auf Gold. Schwefelwasserstoff wirkt bedeutend weniger auf Gold ein als auf Silber. Deshalb halten sich Schmucksachen aus Gold länger blank als solche aus Silber.

Seiner Beständigkeit, seines Glanzes und seines hohen Wertes wegen wird das Gold benützt zur Herstellung von Münzen und Schmuckgegenständen. Indessen wendet man zu diesen Zwecken nicht das reine Gold an, welches seiner Weichheit wegen sich zu schnell abnützen würde, sondern Legierungen desselben mit Silber oder Kupfer. Ersteres macht das Gold heller, letzteres erteilt ihm eine rötliche Farbe. Die deutschen Reichsgoldmünzen enthalten 90 Proz. Gold und 10 Proz. Kupfer. Dieselbe Zusammensetzung haben auch die Goldmünzen der übrigen Länder mit Ausnahme Englands, dessen Goldmünzen 91,66 Proz. Gold enthalten. Ältere Goldmünzen enthalten bis zu 98,95 Proz. Gold (alte Holländische Dukaten). In der Praxis wurde der Gehalt der Goldlegierungen früher in Karaten ausgedrückt. Zu Schmuckgegenständen wird meist 14karätiges Gold benützt. Da 24 Karat = $\frac{1}{2}$ Pfund = 1 Mark sind, so wird damit besagt, daß 14 T. Gold mit 10 T. eines anderen Metalles (Kupfer oder Silber) legiert sind. Gegenwärtig gilt als Feingehalt die Angabe, wie viel Teile reines Gold in 1000 T. einer Legierung enthalten sind. Es ist in Deutschland für Schmucksachen jede Goldlegierung gestattet, sofern sie die Angabe des Feingehaltes trägt. Nur Uhrgehäuse und Geräte aus Gold dürfen nicht geringeren Feingehalt als 585 (= 14 Karat) haben (Gesetz vom 16. Juli 1884). Die Goldsachen müssen außerdem mit der Zahl des Feingehaltes gestempelt sein.

Aurum foliatum. Blattgold. Reines Gold wird zu dünnem Blech ausgewalzt. Die dünnen Bleche werden alsdann zunächst zwischen Pergamentblättern, schließlich zwischen Goldschlägerhäutchen (der äußeren, feinen Haut vom Blinddarm des Rindes) zu äußerst dünnen Blättchen ausgeschlagen, deren Dicke nicht mehr als 0,0001 mm beträgt. Zum Vergolden von Pillen benützt man meist den bei der Fabrikation des Blattgoldes sich ergebenden Abfall.

Es sei in Königswasser vollständig oder unter Hinterlassung von nur geringen Mengen Silberchlorid löslich. — Erwärmt man Blattgold mit Salpetersäure, so werde die von diesem abgegossene Säure durch Ammoniak weder blau gefärbt (Kupfer), noch

weiß gefällt (Zinn, Blei). Ferner bewirke Schwefelammonium in der ammoniakalischen Flüssigkeit keinen Niederschlag (Zink, Eisen).

Das Gold ist in seinen Verbindungen ein- und dreiwertig. Die Verbindungen werden als Auro-(Oxydul-) und Auri-(Oxyd-)verbindungen unterschieden.

Aurooxyd, Au_2O , **Goldoxydul**, entsteht bei Einwirkung von Kalilauge auf Aurochlorid als dunkelviolettes, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Beim Erhitzen zerfällt es in Gold und Sauerstoff.

Aurihydroxyd, $\text{Au}(\text{OH})_3$, **Goldsäure**. Beim Erwärmen von Aurichloridlösung mit gebrannter Magnesia entsteht ein brauner Niederschlag von goldsaurem Magnesium. Beim Behandeln desselben mit Salpetersäure hinterbleibt Aurihydroxyd, $\text{Au}(\text{OH})_3$, oder Aurooxyd, Au_2O_3 , je nachdem man verdünnte oder konzentrierte Salpetersäure angewendet hatte. — Beide Verbindungen haben sauren Charakter und geben mit starken Basen Salze, welche Aurate genannt werden.

Aurochlorid, AuCl , **Goldchlorür**, entsteht als weißes, in Wasser unlösliches Pulver beim Erhitzen von Aurichlorid auf 180° .

Aurichlorid, AuCl_3 , **Aurum chloratum**, **Goldchlorid**, **Chlorgold**, wird durch Einwirkung von Chlor auf Gold gewonnen. Es bildet eine rotbraune, sehr hygroskopische, kristallinische Masse und ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Aus Lösungen des Aurichlorids wird durch Reduktionsmittel (z. B. Ferrosulfat, Oxalsäure, die meisten Metalle) leicht metallisches Gold in fein verteiltem Zustande abgeschieden. Auf der Haut sowie auf Faserstoffen erzeugt Aurichloridlösung einen purpurfarbenen Fleck von fein verteiltem Golde.

Beim Erhitzen auf 180° zerfällt es in Aurochlorid und Chlor, bei stärkerem Erhitzen in Gold und Chlor.

Mit vielen Metallchloriden, z. B. KCl , NaCl , sowie auch mit Ammoniumchlorid und den salzsauren Salzen zahlreicher Alkaloide gibt das Aurichlorid gut kristallisierende Doppelverbindungen, welche als die Salze einer besonderen Säure, der „Goldchloridchlorwasserstoffsäure“, AuCl_4H ($= \text{AuCl}_3 + \text{HCl}$), anzusehen sind. Eine derselben ist das Chlorgoldchlornatrium von der Formel $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{AuCl}_4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$. Man erhält dasselbe durch Auflösen und Kristallisieren lassen äquivalenter Mengen Aurichlorid (303,55 T.) und Kochsalz (58,5 T.) in Form luftbeständiger, gelbroter Tafeln oder Säulen. Das frühere Arzneibuch hatte unter dem Namen Auro-Natrium chloratum ein Präparat aufgenommen, welches nicht eine einheitliche chemische Verbindung, sondern eine Mischung des eben erwähnten Doppelsalzes mit Kochsalz war.

Auro-Natrium chloratum, Natriumgoldchlorid. 13 T. reines Gold werden in einer Mischung von 16 T. Salpetersäure und 40 T. Salzsäure gelöst, hierauf werden in der mit 40 T. Wasser verdünnten Flüssig-

keit 20 T. reines, scharf getrocknetes Kochsalz gelöst. Die klare, eventuell filtrierte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Präparat bildet ein luftbeständiges, goldgelbes, in der doppelten Menge Wasser leicht lösliches, kristallinisches Pulver. Alkohol löst nur das Natriumgoldchlorid, das Kochsalz bleibt ungelöst als weißes Salzpulver zurück.

Prüfung. Beim Erhitzen des Präparates wird fein verteiltes metallisches Gold abgeschieden, welches durch Auswaschen mit Wasser vom Kochsalz getrennt werden kann, und dessen Menge nicht weniger als 30 Proz. betragen soll. — In einer Ammoniakatmosphäre soll das Präparat keine weißen Nebel bilden, widrigenfalls ihm noch freie Salzsäure anhaften würde, die durch nochmaliges Trocknen zu entfernen wäre.

Aurisulfid, Au_2S_3 , wird aus einer Aurichloridlösung durch Schwefelwasserstoff als braunschwarzer Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien und auch in Cyankalium auf.

Vergoldung. Viele Metallgegenstände werden, um sie vor den oxydierenden Einflüssen der Atmosphäre zu schützen, mit einem Goldüberzug versehen, d. h. sie werden vergoldet.

Früher war nur die sogenannte Feuervergoldung üblich. Die gereinigten Metallgegenstände wurden mittels einer Bürste mit Goldamalgam (Gold + Quecksilber) eingerieben, stark gegläht und dann, um der matten Goldschicht Glanz zu erteilen, poliert. — Gegenwärtig wird die Vergoldung auf galvanischem Wege mehr angewendet. Als Bad dient eine Auflösung von Cyangold und Cyankalium, aus welcher durch den galvanischen Strom das Gold auf die zu vergoldenden Gegenstände niederschlagen wird.

Aluminium.

Aluminium. $\text{Al} = 27,1$.

Das Aluminium kommt in gediegenem Zustande in der Natur nicht vor; in Form von Verbindungen aber ist es auf der Erdoberfläche weit verbreitet. So wird kristallisiertes Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , als Rubin, Saphir, Korund, mit etwas Eisen verunreinigt als Schmirgel gefunden. Viel verbreiteter ist es in Verbindung mit Kieselsäure als Aluminiumsilikat, z. B. Granat, Smaragd, Kaolin, Ton, Steinmark (*medulla saxorum*), weißer und roter Bolus. Auch der gewöhnliche Lehm besteht zum größten Teil aus Aluminiumsilikaten, verunreinigt mit Sand, Eisenoxyd etc. Ferner kommt es mit anderen kiesel-sauren Salzen im Feldspat und im Glimmer, endlich als Kryolith, $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$, vor.

Das metallische Aluminium wurde von Wöhler 1827 zuerst dargestellt und kann durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder des Doppelsalzes von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$) mit metallischem Natrium gewonnen werden. Gegenwärtig wird es (zu Neuhausen in der Schweiz und an den Niagarafällen in Amerika) durch Elektrolyse des Aluminiumoxyds bei Gegenwart von Kryolith als Flußmittel dargestellt.

Es ist ein silberweißes Metall von starkem Glanz und hoher Politurfähigkeit, etwa so hart wie Silber und sehr dehnbar, auch schweißbar; es läßt sich z. B. zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu feinem Draht ausziehen. Sein spezifisches Gewicht ist $= 2,58$. Es schmilzt bei Rotglut (bei

ca. 700°), verdampft aber nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Glühen verändert es sich wenig an der Luft, nur dünne Blättchen, im Sauerstoffstrome erhitzt, verbrennen zu Oxyd. In Essigsäure, Phenol, Salzsäure, konzentrierter heißer Schwefelsäure, sowie in ätzenden Alkalien ist es unter Wasserstoffentwicklung löslich. Von Salpetersäure wird es nur wenig angegriffen. Kommt Aluminium mit Quecksilber oder Quecksilbersalzen in Berührung, so bildet sich Aluminiumamalgam, welches Wasser sehr lebhaft zersetzt unter Entweichen von Wasserstoff und Bildung von Aluminiumhydroxyd. Schon die Feuchtigkeit der Luft verwandelt Aluminium, welches auch nur mit Spuren von Quecksilber in Berührung gekommen ist, allmählich in Aluminiumhydroxyd.

Wegen seiner Luftbeständigkeit, seines Glanzes, seiner Härte und seines niedrigen spezifischen Gewichtes wird das Aluminium für viele Zwecke benützt. Napoleon III. hatte es seiner großen Härte wegen zur Herstellung von Münzen in Aussicht genommen, indessen eignet es sich hierzu wegen seines schwankenden Wertes nicht. Seiner großen Leichtigkeit und Unveränderlichkeit wegen dient es zur Anfertigung vieler wissenschaftlichen Apparate. So werden die Balken für feine analytische Wagen und orthopädische Instrumente etc. daraus angefertigt. Mit etwa 90—95 Proz. Kupfer gibt es schöne goldähnliche Legierungen, die „Aluminiumbronzen“, welche zur Herstellung vieler Schmuck- und Gebrauchsgegenstände benützt werden, z. B. zu Ketten, Broschen, Uhren, Bleifederhaltern.

Als *Magnalium* bezeichnet man mit einem Sammelnamen Legierungen von Aluminium mit Magnesium. (Es werden 2—30 Proz. Magnesium zugesetzt.) Diese Legierungen sind widerstandsfähiger als reines Aluminium.

Thermitverfahren. Aluminothermie. Mischt man Eisenoxyd mit Aluminiumpulver und bringt die Mischung an einer Stelle auf die Entzündungstemperatur, so geht durch die ganze Masse hindurch folgende Reaktion vor sich: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$, d. h. das Aluminium verbrennt auf Kosten des im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffs zu Aluminiumoxyd, während das Eisenoxyd zu metallischem Eisen reduziert wird. Die Reaktion verläuft sehr rasch und ist von intensiver Lichterscheinung und Entwicklung hoher Temperatur (ca. 2800°) begleitet. Das geschmolzene Aluminiumoxyd bildet eine flüssige Schlacke, welche nach dem Erstarren kristallisiertes Aluminiumoxyd darstellt und als *Korubin* bezeichnet wird. Man benützt die dabei entstehende hohe Temperatur und das so erzeugte Eisen beim Zusammenschweißen von Eisenbahnschienen, Eisenrohren etc. und zum Ausbessern von Gußfehlern in großen gußeisernen Gegenständen.

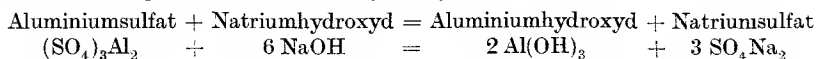
In ähnlicher Weise werden Chromoxyd, Manganoxyde und Titanoxyde zu metallischem Chrom, Mangan und Titan reduziert. Die so erhaltenen Metalle sind kohlenstofffrei.

In seinen Verbindungen ist das Aluminium dreiwertig.

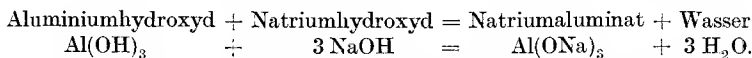
Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , Tonerde. Dieser Körper ist in kristallisiertem und amorphem Zustande bekannt. Kristallisiert kommt er vor als Rubin, Saphir, Korund (geschätzte Edelsteine), weniger rein, d. h. mit Eisenoxyd verunreinigt, als Schmirgel (*Lapis Smiridis*), welcher ein geschätztes Schleifmittel für Metalle und Edelsteine ist. Die amorphe Modifikation wird durch starkes Glühen des Aluminiumhydroxydes erhalten. Kristallisiertes Aluminiumoxyd erhält man durch Erhitzen von Aluminium mit Eisenoxyd (oder einigen anderen Metalloxyden) durch das **Thermitverfahren**. Die kristallisierten Modifikationen, sowie auch die geglühte

amorphe, sind in Säuren und Alkalien unlöslich, können aber durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat oder ätzenden Alkalien „aufgeschlossen“ werden.

Aluminiumhydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3$, *Alumina hydrata*, Tonerdehydrat. Es wird durch Fällen von Aluminiumsalzlösungen mittels Ammoniak oder kohlensaurer Alkalien als voluminöser, gallertartiger, weißer Niederschlag erhalten, der zunächst zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, schließlich aber in ein weißes Pulver übergeht. Frisch gefällt ist es in Säuren leicht löslich, nach längerem Stehen unter Wasser oder nach dem Trocknen ist es in Säuren schwer löslich, nach dem Glühen unlöslich. — In ätzenden Alkalien löst es sich ziemlich leicht auf, — das Aluminiumhydroxyd besitzt starken Basen gegenüber die Eigenschaften einer Säure. — Versetzt man eine Aluminiumsalzlösung mit einem ätzenden Alkali, so entsteht zunächst ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd.



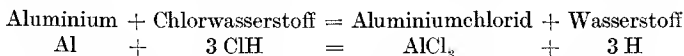
Fügt man dann weiter Alkali hinzu, so löst sich der Niederschlag wieder auf.



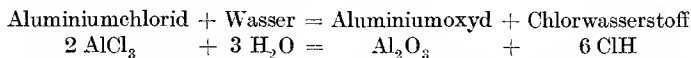
Die von dem Aluminiumhydroxyd sich ableitenden Salze, in denen dasselbe die Rolle einer Säure vertritt, werden „Aluminate“ genannt (vgl. S. 163 Kryolithsoda).

Das Aluminiumhydroxyd ist ein für manche Industriezweige sehr wichtiger Körper. Es besitzt die Eigenschaft, viele organische Farbstoffe aus ihren Lösungen auszusecheiden und mit ihnen zum Teil sehr schön gefärbte, unlösliche Farblacke zu bilden. Es dient daher in der Färberei und Druckerei als Beizmittel. Zu diesem Zwecke wird es aber nicht als solches, sondern meist in Form löslicher Aluminiumsalze (z. B. als Aluminiumacetat oder als Alaun) angewendet, aus denen dann das Hydroxyd durch geeignete Behandlung (Dämpfen oder Behandeln mit Ammoniak) abgeschieden wird. — Auch für die tierische Hautfaser zeigt das Aluminiumhydroxyd große Verwandtschaft. Es verbindet sich mit ihr, schützt sie vor Fäulnis und wird daher in der sogenannten Alaun- oder Weißgerberei benützt. — In großen Quantitäten wird es endlich bei der Papierfabrikation als Füllstoff verbraucht.

Aluminiumchlorid, AlCl_3 , *Aluminium chloratum*, Chloraluminium. Es entsteht durch Erhitzen von Aluminiumfeile in einem Strome von Chlorwasserstoff.



Es sublimiert in weißen Blättchen, welche an feuchter Luft stark rauchen, weil das Aluminiumchlorid das Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff und Aluminiumoxyd zersetzt.



Bringt man Aluminiumchlorid in Wasser, so löst es sich unter starkem Zischen. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum erhält man Kristalle

von der Zusammensetzung $\text{AlCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Aus dieser wasserhaltigen Verbindung läßt sich durch Erwärmen das wasserfreie Aluminiumchlorid nicht wieder erhalten. Es entweicht Chlorwasserstoff und es hinterbleibt Aluminiumoxyd. (Ein ähnliches Verhalten zeigen wasserfreies Magnesiumchlorid und wasserfreies Eisenchlorid.)

Mit Alkalichloriden vereinigt sich das Aluminiumchlorid zu Doppelsalzen, deren Lösungen ohne Zersetzung eingedampft werden können. Z. B. bildet es mit Natriumchlorid die Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{NaCl}$ oder AlCl_6Na_3 .

Aluminiumbromid, AlBr_3 , gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorid, ebenso das Aluminiumjodid, AlJ_3 .

Ein Doppelsalz von Aluminiumfluorid AlF_3 mit Natriumfluorid, NaF , ist der Kryolith, $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$ oder AlF_6Na_3 .

Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, *Aluminium sulfuricum*, schwefelsaure Tonerde wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in mäßig verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in dünnen Blättchen mit 18 Molekeln H_2O und ist in wenig mehr als der gleichen Menge Wasser löslich; in Weingeist ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und schmeckt wie alle löslichen Aluminiumverbindungen adstringierend.

Prüfung. Die wäßrige Lösung gibt auf Zusatz von Baryumchlorid einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Auf Zusatz von Natronlauge fällt weißes, gallertartiges Aluminiumhydroxyd aus, welches im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist (Identitätsreaktionen).

1 g des Aluminiumsulfates soll mit 10 ccm Wasser eine farblose Lösung geben, welche weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert (Kupfer, Blei) noch durch ein gleiches Volumen $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung mehr als opalisierend getrübt werden darf (freie Schwefelsäure). — 20 ccm der 5prozentigen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen). — Eine Mischung aus 1 g zuvor bei 100° getrocknetem und zerriebenem Aluminiumsulfat und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen (Arsen).

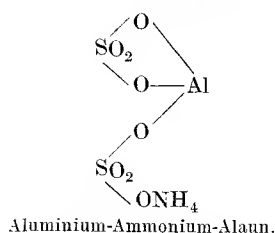
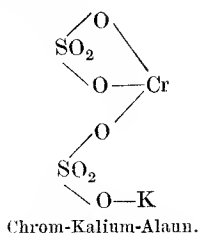
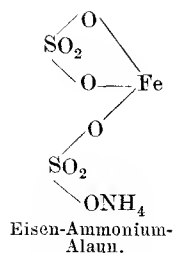
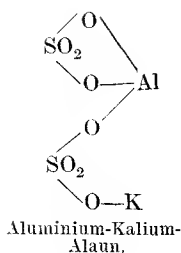
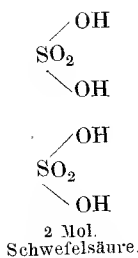
Das Aluminiumsulfat hat die Eigenschaft, mit Sulfaten der einwertigen Metalle und des Ammoniaks wohlcharakterisierte Doppelverbindungen zu bilden, welche Alaune genannt werden.

Alaune.

Alaune sind Doppelsalze von Sulfaten dreiwertiger Metalle mit Sulfaten einwertiger Metalle. Als dreiwertige Metalle kommen besonders in Frage: Aluminium, Eisen und Chrom, als einwertige die Alkalimetalle und das Ammonium.

Die Zusammensetzung der Alaune wird wiedergegeben durch die allgemeine Formel: $(\text{SO}_4)_2\text{MM} + 12 \text{H}_2\text{O}$.

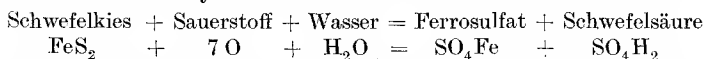
Die Konstitution wird erklärt durch die Annahme, daß in 2 Molekeln Schwefelsäure 3 Wasserstoffatome zusammen durch ein dreiwertiges, und das vierte Wasserstoffatom durch ein einwertiges Metallatom ersetzt sind.



Allen Alaunen ist gemeinsam, daß sie als reguläre Oktaeder kristallisieren, „sie sind isomorph“. Sie kristallisieren ferner sämtlich mit 12 Molekeln H_2O , und zwar kristallisieren sie durcheinander; d. h. bringt man einen Aluminiumkaliumalaunkristall in eine gesättigte Lösung eines anderen Alauns, z. B. des Chromkaliumalauns, so kristallisiert ohne Änderung der Kristallform eine Schicht des letzteren darüber u. s. w. Es lassen sich auf diese Weise vier, fünf, sechs und mehr verschiedene und verschiedenartig gefärbte Alaune schichtenweise übereinander kristallisieren; schneidet man nun einen solchen Kristall mitten durch, so zeigt die Schnittfläche ein Aussehen wie etwa natürlich vorkommender Achat. Der wichtigste aller Alaune ist der Aluminiumkaliumalaun, der Alaun schlechthin oder Alumen des Arzneibuches.

Kalium-Aluminium-Alaun, $(\text{SO}_4)_2\text{AlK} + 12 \text{H}_2\text{O}$, **Alumen**, Alaun, Kaliumalaun. Der Alaun wird im großen in den sogenannten Alaunwerken gewonnen.

Bei uns in Deutschland gelangt hauptsächlich der Alaunschiefer zur Verarbeitung, ein im wesentlichen aus Aluminiumsilikat und Schwefelkies bestehendes Mineral. Dasselbe wird längere Zeit hindurch geröstet. Hierbei wird der Schwefelkies zu Ferrosulfat und Schwefelsäure oxydiert.



Die freie Schwefelsäure, wie auch das Ferrosulfat wirken nun in der Weise auf das Aluminiumsilikat ein, daß sich lösliches Aluminiumsulfat bildet, während sich Kieselsäure und unlösliche Eisenoxyde abscheiden. Die Masse wird ausgelaugt, die eingedampfte Lösung durch Absetzenlassen von Eisenverbindungen möglichst befreit und mit berechneten Mengen Kaliumsulfat versetzt. Es scheidet sich nun „Alaunmehl“ in kleinen Kriställchen ab, welches durch Umkristallisieren in die bekannten großen Alaunkristalle verwandelt wird. Zur Darstellung von Alaun kann natürlich auch jedes auf anderem Wege gewonnene Aluminiumsulfat dienen, z. B. das durch Auflösen des Aluminiumhydroxyds in Schwefelsäure dargestellte, welches als Nebenprodukt bei der Sodagewinnung aus Kryolith erhalten wird.

Neben dem Kaliumalaun wird gegenwärtig in großen Mengen auch Ammonium-

alaun in der Weise dargestellt, daß man das Aluminiumsulfat mit berechneten Mengen Ammoniumsulfat kristallisieren läßt. Der Ammoniumalaun ist dem Kaliumalaun äußerlich sehr ähnlich und wird seiner größeren Billigkeit wegen in der Technik fast ausschließlich angewendet, vom pharmazeutischen Gebrauch jedoch ist er ausgeschlossen.

Der Kaliumalaun kristallisiert wie alle Alaune in der Form des regulären Oktaeders mit 12 Molekeln Wasser. Er ist in etwa der 10fachen Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in weniger als der Hälfte seines Gewichtes siedenden Wassers löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und schmeckt süßlich adstringierend. In Alkohol ist er unlöslich. An der Luft verwittern die Kristalle oberflächlich ein wenig und bedecken sich mit einer weißen pulverigen Schicht. Bei 60° verliert er 9 Molekeln seines Kristallwassers; bei 92° schmilzt er in seinem Kristallwasser und verliert es bei stärkerem Erhitzen vollständig. Die hinterbleibende poröse Masse ist als *Alumen ustum* officinell.

Prüfung. In der sauer reagierenden wäßrigen Lösung soll auf Zusatz von Natronlauge ein gallertartiger Niederschlag entstehen, der sich im Überschuß von Natronlauge löst, auf Zusatz von Ammoniumchlorid aber wieder auftritt. Diese Reaktion bezweckt den Nachweis des Aluminiums.

Die wäßrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Eine dunkle Färbung könnte bei dem kristallisierten Präparat von Blei herrühren (die Fabrikation geschieht in bleiernen Gefäßen); bei gepulvertem Alaun könnte sie auch durch Kupfer verursacht werden, falls das Pulvern im kupfernen oder messingenen Mörser vorgenommen wurde. — Beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit gelbem Blutlaugensalz darf nicht sofort bläuliche Färbung eintreten (Eisen). — 1 g gepulverter Alaun soll beim Erwärmen mit 3 cem Wasser und 1 cem Natronlauge Ammoniak nicht entwickeln; es soll also kein Ammoniumalaun vorliegen.

Der Alaun dient als Beizmittel in der Färberei und Druckerei, ferner zur Darstellung von Lackfarben für die Buntpapier- und Tapetenfabrikation. Mit Kochsalz zusammen wird er in der Weißgerberei angewendet, und endlich wird er in der Papierfabrikation, mit Harzseifen kombiniert, zum Leimen von Papier benützt, um dasselbe undurchlässig zu machen. Gegenwärtig wird der Alaun in der Technik immer mehr durch das Aluminiumsulfat ersetzt.

Alumen ustum. Gebrannter Alaun. Wird kristallisierter Kaliumalaun erhitzt, so schmilzt er zunächst in seinem Kristallwasser und gibt dasselbe allmählich vollständig ab. Zugleich aber verflüchtigen sich geringe Mengen Schwefelsäure; es hinterbleibt eine poröse leichte Masse, welche ein Gemenge von Aluminiumoxyd, Kaliumsulfat und entwässertem Alaun ist. Das zum medizinischen Gebrauche bestimmte Präparat wird in folgender Weise dargestellt: 100 T. Alaunpulver werden in dünnen Schichten so lange bei 50° getrocknet, bis 30 T. Wasser verflüchtigt sind. Der Rückstand wird in eine Porzellanschale gebracht und im Sandbade unter fortwährendem Rühren bei einer 160° nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, bis 55 T. übrig sind.

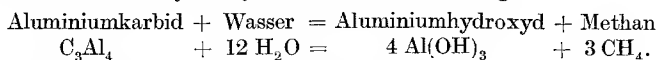
Das nach dieser Vorschrift bereitete Präparat ist lediglich e n t w ä s s-

serter Alaun. Es unterscheidet sich von dem durch „Brennen“ dargestellten dadurch, daß es in Wasser fast vollkommen klar löslich ist.

Prüfung. Gebrannter Alaun soll in der 30fachen Menge Wasser langsam aber fast vollständig löslich sein. Stärker gebrannte Präparate lösen sich nur teilweise in Wasser.

Die Prüfung auf Reinheit ist die gleiche, wie die des kristallisierten Alauns, nur sind bei der Prüfung entsprechend kleinere Mengen zu verwenden (Lösung 1 = 40).

Aluminiumkarbid, C_3Al_4 . Es wird durch Zusammenschmelzen von Aluminiumoxyd und Kohle im elektrischen Ofen bei ca. 3500° in Form gelber durchsichtiger Kristalle erhalten. In den Handel gelangt es als ein grauweißes, erdiges Pulver. Durch warmes Wasser wird es langsam unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Methan zerlegt.



Aluminiumkarbonat ist nicht bekannt.

Versetzt man eine Lösung eines Aluminiumsalzes mit Kalium- oder Natriumkarbonat, so entsteht Aluminiumhydroxyd unter Entweichen von Kohlendioxyd.

Aluminiumsilikate. Die kieselsauren Verbindungen des Aluminiums haben eine sehr veränderliche Zusammensetzung. Ihre allgemeine Formel ist: $xAl_2O_3 + ySiO_2$. Von den natürlich vorkommenden Aluminiumsilikaten sind die wichtigsten Ton und Kaolin oder Porzellanerde. Wichtig sind ferner manche Doppelsilikate, z. B. die Feldspate und die verschiedenen Glimmerarten.

Kaolin oder Porzellanerde ist fast reines Aluminiumsilikat und rein weiß; im Arzneibuche als *Bolus alba* aufgeführt.

Ton ist gelb, grünlich oder bläulich gefärbt und besteht aus Aluminiumsilikat, welches mit Eisenoxyd, Kalk und Sand mehr oder weniger verunreinigt ist. Tonsorten von wechselnder Zusammensetzung sind Bolus und Medulla Saxorum. Durch Eisen mehr oder weniger gefärbte Tone sind Bolus rubra, Terra sigillata rubra und Terra di Siena.

Lehm ist sehr unreiner Ton.

Mergel ist Ton mit einem starken Gehalt an Calciumkarbonat.

Die verschiedenen Aluminiumsilikate werden in ausgedehntem Maße technisch verwertet. Sie dienen zur Herstellung von Porzellan, Steingut, gewöhnlichen Ziegeln und gewöhnlichen Tongefäßen, ferner zur Darstellung von Ultramarin.

Porzellan und Fayence. Zur Darstellung von Porzellan werden Kaolin, Quarz und Feldspat in feingemahlenem Zustande in bestimmten Verhältnissen mit Hilfe von Wasser zu einer plastischen Masse gemischt. Die aus dieser hergestellten Gerätschaften kommen, nachdem sie lufttrocken geworden, in den Porzellanofen und werden dort schwach gebrannt. Hierauf werden sie in eine Glasur (aus Kaolin, Quarz, Kalk) getaucht, getrocknet und werden nunmehr erst im Porzellanofen einer hohen Temperatur ausgesetzt. Bei dieser hohen Temperatur schmilzt der Feldspat zu einem Glase, welches die Poren des Tones ausfüllt, zugleich schmilzt die Glasur mit ihrer Unterlage (dem „Scherben“) innig zusammen. Dadurch gewinnt die Masse das durchscheinende Aussehen, welches für Porzellan charakteristisch ist. Nicht glasiertes Porzellan heißt „Biskuitporzellan“. Wurde das Brennen bei relativ niedriger Temperatur ausgeführt, so resultiert eine poröse, nicht durchscheinende Masse, das Fayence (Stein-

gut), welche, um sie gegen Wasser undurchdringlich zu machen, mit einer leicht schmelzbaren Glasur überzogen wird. Fayence ist nicht durchscheinend. — Das Geheimnis der Porzellanbereitung wurde 1709 von dem Apotheker und Alchimisten *Böttger* entdeckt. Derselbe hatte August II. von Sachsen vorgespiegelt, „Gold machen zu können“, und rettete schließlich durch diese wichtige Entdeckung sein Leben.

Gewöhnliche Tongefäße werden aus mehr oder weniger unreinem Ton verfertigt. Man glasiert sie gewöhnlich in der Weise, daß man während des Brennens in den Ofen bezw. in die Töpfe Kochsalz wirft. Es bildet sich dann auf der Oberfläche ein leicht schmelzendes Natrium-Aluminiumsilikat.

Ultramarin. Der natürlich vorkommende Lasurstein, *Lapis Lazuli*, lieferte eine außerordentlich geschätzte blaue Malerfarbe, das *Ultramarin*, welches früher mit Gold aufgewogen wurde. Im Jahre 1822 gelang es *Gmelin*, dasselbe künstlich darzustellen, aber 1829 kam das Kilo noch auf etwa 500 Mark zu stehen, während es jetzt etwa 1 Mark kostet. Gegenwärtig werden alljährlich über 10 Millionen Kilogramm Ultramarin dargestellt, an denen Deutschland allein mit $\frac{3}{4}$ der ganzen Produktion beteiligt ist.

Die Fabrikation geschieht in der Weise, daß ein Gemenge von Ton, trockner Soda, Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluß erhitzt wird. Es bildet sich hierbei zuerst eine grüne Masse — das grüne *Ultramarin*. Dieses wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand getrocknet, nochmals mit Schwefel gemischt und dann aufs neue bei Luftzutritt erhitzt, bis die gewünschte blaue Farbe eintritt. Man hat es in der Hand, durch längere oder kürzere Dauer des Brennens blaues *Ultramarin* von den verschiedensten Nüancen zu gewinnen. Die Konstitution des Ultramarins ist noch nicht recht aufgeklärt. Durch Säuren wird das Ultramarin unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Neben blauem und grünem Ultramarin werden auch rote und violette Sorten erzeugt, über deren Zusammensetzung auch noch wenig bekannt ist. In technischer Hinsicht das wichtigste ist das blaue Ultramarin. Es findet ausgedehnte Verwendung als Anstrichfarbe und zwar sowohl als Ölfarbe wie als Wasserfarbe. Ferner dient es zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Zeugdruck, zum Bläuen des Zuckers und der Wäsche.

Reaktionen auf Aluminiumverbindungen.

Aluminiumsalzlösungen geben mit Ammoniak einen gallertartigen weißen Niederschlag. — Mit Natron- oder Kalilauge geben sie einen weißen Niederschlag, der im Überschuß der ätzenden Alkalien löslich ist, durch Zusatz von Ammoniumchlorid zu dieser Lösung aber wieder entsteht.

Eisen.

Ferrum. Fe = 55,9.

Das Eisen kommt in gediegenem Zustande nur ausnahmsweise, z. B. in manchen Meteorsteinen, vor. In Form von Verbindungen dagegen ist es weit verbreitet. Die wichtigsten Eisenerze sind: Magneteisenerz (Eisenoxyduloxyd) Fe_3O_4 , Roteisenerz oder Hämatit (*Lapis Haematitis*), (Eisenoxyd) Fe_2O_3 , Brauneisenerz und Raseisenerz (Hydroxyde des Eisens) und Spateisenerz (Eisenoxydulkarbonat) CO_3Fe . Endlich der in mächtigen Lagern vorkommende Schwefelkies, FeS_2 . Für den tierischen und pflanzlichen Organismus ist das Eisen von außerordentlicher Wichtigkeit, es ist ein wesentlicher Bestandteil des Blutes und des in den grünen Blattorganen der Pflanzen enthaltenen Chlorophylls.

Zur Gewinnung des Eisens können direkt nur die sauerstoffhaltigen Eisenerze benützt werden, die schwefelhaltigen müssen vorher von ihrem Schwefelgehalte durch Abrösten befreit werden.

Im allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten von Eisen, welche sich chemisch namentlich durch ihren verschiedenen Kohlenstoffgehalt charakterisieren, nämlich: 1. Gußeisen, 2. Stahl und 3. Schmiedeeisen. Das letztere nennt man „Schweißeisen“, wenn es im schwammförmigen (nicht geschmolzenen) Zustande gewonnen ist, „Flußeisen“ ist dagegen das im geschmolzenen Zustande gewonnene Eisen.

Gußeisen enthält 3–5 Proz. Kohlenstoff, welcher teils chemisch gebunden (als Eisenkarbid), teils in Form von Graphit demselben mechanisch beigemengt ist, und etwa 8–10 Proz. anderer Elemente, von denen die wichtigsten Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan und Kupfer sind. — Es wird bei etwa 1200° dünnflüssig und füllt beim Erstarren die Formen mit großer Schärfe aus; es liefert daher vortreffliche Gußstücke. Seiner Sprödigkeit wegen kann es weder geschweißt noch geschmiedet, noch auch gebogen werden. — Durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Gußeisen erhält man das sogenannte weiße Roheisen. Es ist von weißlicher Farbe, besitzt grobkörnige Struktur und ist noch spröder und härter als das gewöhnliche oder graue Gußeisen. Es schmilzt bei 1500° zu einer breiartigen Masse, welche zum Gießen nicht verwendbar ist. Es enthält den Kohlenstoff vorwiegend chemisch gebunden und nur zum geringeren Teile als Graphit beigemengt. Gußeisen, welches Mangan enthält, besitzt großblättrige Struktur und wird Spiegeleisen genannt. Es wird bei 1500–1600° dünnflüssig und liefert vorzügliche Abgüsse.

Schmiedeeisen enthält 0,1–0,5 Proz. Kohlenstoff. Es ist hellgrau, mehr oder weniger glänzend, von faseriger Struktur und zackigem Bruch, sehr fest, weich und geschmeidig und läßt sich kalt bearbeiten (ist streckbar). Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch (bei 2100°). In der Rotglut läßt es sich schmieden und schweißen, d. h. zwei glühende Schmiedeeisenstücke lassen sich durch Hämmern vereinigen. Durch raschen Temperaturwechsel oder durch häufige Erschütterungen geht die faserige Struktur in eine kristallinische über und damit die ursprüngliche Zähigkeit des Schmiedeeisens verloren. Dies ist die Erklärung dafür, weshalb schmiedeeiserne Eisenbahnradreifen und Wagenachsen bisweilen ohne äußere Ursache brechen.

Stahl enthält 0,5–2 Proz. Kohlenstoff, steht also bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes in der Mitte zwischen den beiden erstgenannten. Er vereinigt in sich die Eigenschaften des Gußeisens und des Schmiedeeisens, ist hart wie das erstere und zäh wie das letztere, elastisch. Der Stahl ist lichtweiß, von feinkörniger Struktur, die selbst durch Walzen oder Strecken nicht verändert wird, und sehr hart. Er läßt sich ebenso wie Eisen in rotglühendem Zustande schweißen und schmilzt bei 1700–1900°. Wird glühender Stahl rasch abgekühlt, so wird er so hart und spröde, daß er selbst Glas zu ritzen im Stande ist. Der Kohlenstoff des Stahls ist chemisch gebunden.

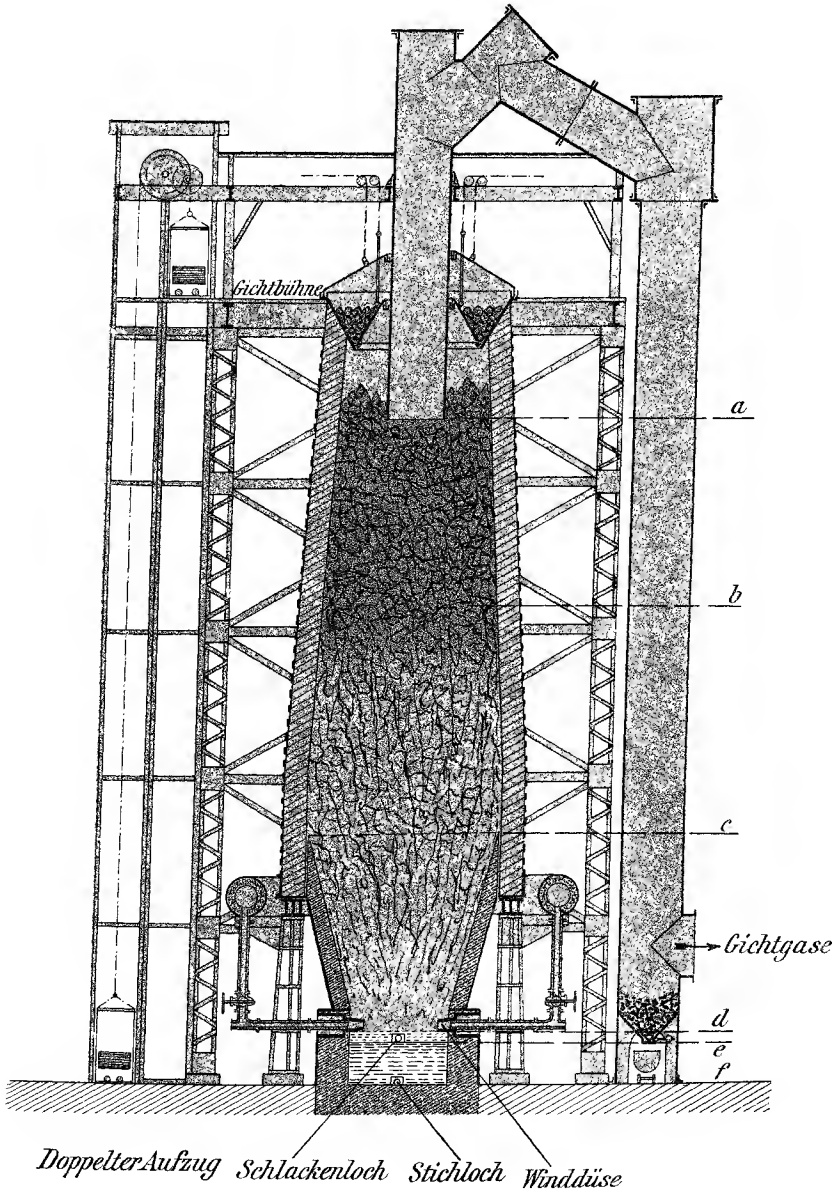
Metallurgie des Eisens.

Die Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen erfolgt im großen in den sogenannten „Hochöfen“, welche für einen kontinuierlichen Betrieb eingerichtet sind. Das in diesen Öfen erzeugte Eisen ist stets Guß- oder Roheisen und dient als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Stahles und des Schmiedeeisens.

Ein Hochofen (Fig. 28) ist ein 15–20 m hoch aufgeführter Schachtofen. Der äußere Mantel, der „Rauschacht“, besteht aus gewöhnlichen guten Ziegeln, die innere Höhlung, der „Kernschacht“, ist mit feuerfesten, sogenannten Schamotteziegeln ausgekleidet. Der Horizontalschnitt zeigt sich an jedem Teile des Ofens kreisrund, der Vertikalschnitt indessen zeigt die in der Zeichnung veranschaulichten Verhältnisse. Die innere Höhlung hat die Gestalt zweier mit den Grundflächen aufeinander gestellten,

abgestumpften Kegel; der größere obere, a—c, heißt „der Schacht“, der kleinere untere, c—d, „die Rast“. Der Teil des Ofens, welcher den größten Durchmesser besitzt, bei c, wird Kohlensack genannt. Unterhalb der Rast verengert sich der

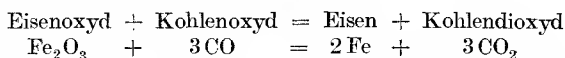
Fig. 28.



Ofen zu dem sogenannten Gestell, d—f. In dem untersten Teile des Ofens, dem Herde, sammelt sich das geschmolzene Eisen an und kann durch mehrere „Abstichöffnungen“ abgelassen werden, welche während des Schmelzens mit Lehm verschmiert werden. Die oberste Öffnung des Ofens dient zum Einfüllen der Charge,

d. h. der Erze, Kohlen und Zuschläge und heißt Gicht. Die für den Prozeß notwendige Luft wird durch die bei d in den Ofen einmündende Winddüse durch ein Gebläse eingeblasen, welches je nach den Verhältnissen durch Dampf- oder Wasserkraft betrieben wird. Gegenwärtig benützt man auf 200—600° vorgewärmte Luft und erzielt so bedeutende Ersparnisse an Brennmaterial.

Soll ein Ofen in Betrieb gesetzt oder „angeblasen“ werden, so wird er mit abwechselnden Schichten von Eisenerz, Kohle und Zuschlägen bis zur Gicht hinauf gefüllt oder chargiert. Die Kohle wird entweder als Holzkohle, in den meisten Fällen aber als Koks angewendet. Der „Zuschlag“ hat den Zweck, eine leicht schmelzbare Schlacke zu bilden, und richtet sich stets nach der Natur der Erze. Kieselsäurearme Erze erhalten einen Zuschlag von Kieselsäure, meist in Form von Sand; zu an Kieselsäure sehr reichen Erzen wird gewöhnlich Kalk zugeschlagen. — Der vollständig chargierte Ofen wird nun unten angezündet und der Verhüttungsprozeß, sobald das Feuer intensiv genug ist, durch Einblasen von erhitzter Luft unterstützt. Es verbrennt nun ein Teil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure. Die letztere wird beim Passieren des glühenden Koks in Kohlenoxyd übergeführt. Das Kohlenoxyd aber ist diejenige Substanz, welche die Eisenerze der Hauptsache nach zu metallischem Eisen reduziert.



Der ganze Vorgang aber verläuft durchaus nicht so einfach, wie es nach dieser Formel erscheinen könnte. In einem im Betriebe befindlichen Hochofen beträgt die Temperatur in dem Teile zwischen a und b etwa 150—500°. Es ist dies die sogenannte „Vorwärmungszone“, innerhalb welcher die Erze getrocknet und aufgelockert werden. Sie sinken allmählich in die „Reduktionszone“ b—c, wo sie unter dem Einflusse reduzierender Gase, namentlich des Kohlenoxydes, bei einer Temperatur von etwa 500—900° zu metallischem Eisen reduziert werden, welches ziemlich kohlenstofffrei und daher in dieser Temperatur unschmelzbar ist (Eisenschwamm). In der „Kohlungszone“ c—d, 900—1500°, nimmt das Eisen Kohlenstoff auf, teils aus dort vorhandenem Kohlenstoff, teils aus Cyanverbindungen und Kohlenoxyd; es wird dadurch schmelzbar und gelangt in der Schmelzzone bei 1500—1700° zum Schmelzen. Dort wirkt ein Teil seines Kohlenstoffes reduzierend auf die in den Erzen enthaltenen Verunreinigungen, verwandelt z. B. Oxyde des Phosphors, Siliciums, Schwefels in die betreffenden Elemente, welche sich mit dem Eisen verbinden. Zugleich gelangen die den Erzen beigemengten Zuschläge (Kalk und Kieselsäure) zum Schmelzen und bilden die auf dem geschmolzenen Roheisen schwimmende Schlacke (einen Glasfluß), welche die Hauptmenge der in den Erzen enthaltenen Verunreinigungen aufnimmt und zugleich das gebildete Eisen vor Oxydation schützt. Hat sich im Gestell genügend Eisen angesammelt, so wird zunächst die Schlacke durch eine hierfür bestimmte Öffnung des Ofens, und schließlich durch die Abstichöffnung das geschmolzene Eisen abgelassen, „abgestochen“, und direkt in Formen geleitet.

Die Schlacke war früher ein außerordentlich lästiges Abfallsprodukt. Gegenwärtig wird auch sie verwertet, indem man sie entweder in flüssigem Zustande durch Einleiten in kaltes Wasser granuliert und dann mit Hilfe von Kalk zu Ziegeln formt, oder indem man sie durch einen Dampfstrom in Schlackenwolle verwandelt, welche als schlechter Wärmeleiter zum Umhüllen von Dampfleitungen, ferner zum Ausfüllen von Fußböden etc. verwendet wird.

Der Betrieb eines Hochofens ist, wenn er nicht durch zwingende Ursachen, z. B. dringende Reparaturen, Mangel an Material oder durch schlechte Konjunktur unterbrochen wird, ein kontinuierlicher, da das Erlöschen (Ausblasen) bzw. die Wiederinbetriebsetzung (das Anblasen) eines Ofens mit bedeutenden Kosten verknüpft ist. Die Betriebszeit eines Ofens, die „Kampagne“ oder „Hüttenreise“, richtet sich nach der Dauerhaftigkeit des verwendeten feuerfesten Materials und beträgt im Durchschnitt 2—10 Jahre.

Die aus der oberen Öffnung des Hochofens austretenden Gichtgase, die reich an Kohlenoxyd sind, ließ man früher unbenützt verbrennen. Jetzt werden sie durch ein weites Rohr aufgefangen und nach vorheriger Reinigung von Staub in Gasmaschinen zur Erzeugung von Kraft verwendet.

Schmiedeeisen.

Zur Gewinnung des Schmiedeeisens wird das Roh- oder Gußeisen in sogenannten „Frischherden“ unter Einblasen von Luft und unter Zusatz von schlackebildenden Substanzen geschmolzen. Hierbei verbrennt der Kohlenstoff zum größten Teile zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, die übrigen Verunreinigungen (Phosphor, Schwefel, Silicium) werden gleichfalls oxydiert und von der Schlacke aufgenommen. Dieser Prozeß — das Herdfrischen — wird so oft wiederholt (ein- bis dreimal), bis der Kohlenstoffgehalt auf das gewünschte Minimum herabgedrückt ist. Die von der Schlacke befreite, noch glühende Masse, „die Luppe“, kommt nun unter den „Hammer“ oder geht durch Walzen, damit die Masse möglichst gleichmäßig durchgearbeitet wird.

Gegenwärtig wird die Hauptmenge des Schmiedeeisens im flüssigen Zustande als „Flußeisen“ durch den Bessemerprozeß und den Thomas-Gilchrist-Prozeß gewonnen (s. S. 244).

Stahl.

Der Stahl steht bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes, wie schon erwähnt, zwischen Gußeisen und Schmiedeeisen. Man kann ihn daher sowohl durch Zufuhr von Kohlenstoff aus dem Schmiedeeisen (Kohlung) als auch durch Entziehung von Kohlenstoff aus dem Gußeisen (Entkohlung) gewinnen.

a) Aus Schmiedeeisen durch Zufuhr von Kohlenstoff.

Zementstahl. Zur Darstellung desselben werden Stangen oder Blöcke reinsten Schmiedeeisens in tönernen Kästen in Holzkohlenpulver eingebettet und unter Luftabschluß 8—10 Tage bis zur Rotglut erhitzt. Das Eisen nimmt dabei von außen nach innen Kohlenstoff auf. Der so erhaltene Stahl muß, um ihm eine gleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffs zu geben, mehrere Male umgeschmiedet werden. Zu dem Zementstahl sind die besten Stahlorten zu rechnen, z. B. der Damaszener und Toledaner Stahl. — Auf demselben Prinzip beruht das in der Kleintechnik übliche Verstählen von Schmiedeeisen (Härten) durch gelbes Blutlaugensalz. Letzteres scheidet beim Erhitzen Kohlenstoff ab, welcher vom Eisen aufgenommen wird.

b) Aus Gußeisen durch Entziehung von Kohlenstoff.

Frischstahl. Durch dieses Verfahren kann nur ein sehr reines, von Phosphor, Schwefel und Silicium möglichst freies Gußeisen in Stahl übergeführt werden. — Das Gußeisen wird unter Luftzutritt so lange geschmolzen, bis der gewünschte Kohlenstoffgehalt erreicht ist.

Puddelstahl. Das Gußeisen wird in Flammöfen bei Luftzutritt geschmolzen und öfter umgerührt, bis eine schwammartige Masse resultiert.

Bessemerstahl. Um den Bessemerprozeß wirklich verstehen zu können, muß man sich in Erinnerung bringen, daß die Schmelzpunkte der verschiedenen Eisensorten erheblich auseinander liegen. Gußeisen 1500° , Stahl 1900° , Schmiedeeisen 2100° , daß ferner das Gußeisen durchschnittlich 5 Proz. Kohlenstoff, außerdem noch Silicium und Phosphor enthält. Nach diesen gewichtsprozentigen Verhältnissen ist man im allgemeinen nur zu leicht geneigt, diesen Gehalt an Kohlenstoff als eine sozusagen unwesentliche Verunreinigung anzusehen. Man gewinnt jedoch ein ganz anderes Bild der Sache, wenn man

diese Gewichtsprocente in Volumenverhältnisse überträgt. Unzweifelhaft wird mancher der Leser überrascht sein, wenn er vernimmt, daß diejenige Menge Kohlenstoff, welche in 1 cbm Gußeisen enthalten ist, 2 cbm Holzkohle entspricht. Mit diesem Kohlenstoffgehalt muß man beim Bessemerprozeß als Heizmaterial rechnen.

In einem birnförmigen Gefäße aus Schmiedeeisen, welches inwendig mit feuerfestem Material ausgefüllt ist, „Birne oder Konverter“, werden etwa 8000 kg Gußeisen geschmolzen; in die geschmolzene Masse wird von dem Boden der Birne aus komprimierte Luft in feinen Strahlen eingeblasen. Es verbrennen nun zuerst (neben kleinen Mengen Eisen) der in dem Gußeisen enthaltene Kohlenstoff und das Silicium zu Kohlensäure und Kieselsäure. Die dabei erzeugte Wärme (Silicium steht im Wärmeeffekt dem Kohlenstoff etwa gleich) ist so bedeutend, daß die Temperatur der Masse über 2000^o, in der Regel bis auf 2900^o steigt, also auf eine Temperatur, bei welcher sowohl Stahl wie Schmiedeeisen flüssig sind. Der Umstand, daß der ganze Bessemerprozeß innerhalb 20—30 Minuten beendet ist, hat zur Folge, daß nur eine relativ geringe Wärmemenge verloren gehen kann, so daß bei diesem Verfahren die Schmelztemperatur des Stahles und Schmiedeeisens nur durch die im Gußeisen enthaltenen 5 Proz. Kohlenstoff erreicht wird, während bei dem Frisch- und Puddelprozeß, welcher viele Tage in Anspruch nimmt, wegen des bedeutenden Wärmeverlustes der gleiche Effekt selbst durch Anwendung großer Mengen Brennmaterial nicht erreicht werden kann. (Bei den ebengenannten Prozessen verbrauchen 100 kg Gußeisen ca. 100 kg Steinkohlen.) — Ist durch den Bessemerprozeß die Entkohlung des Eisens eingetreten, so wird der Wind abgestellt, dem flüssigen Schmiedeeisen (also dem „Flußeisen“) eine berechnete Menge kohlenstoffhaltigen Eisens zugesetzt und der erhaltene Gußstahl sofort in die bereitstehenden Formen (*Kokillen*) ausgegossen. Den Endpunkt beim Bessemerprozeß erkennt man an dem Auftreten brauner Dämpfe, die aus dem Halse der Birne herausschlagen. Diese Dämpfe bestehen aus *Manganoxiden* und treten erst auf, wenn aller Kohlenstoff, Silicium und Phosphor verbrannt sind. Dann erst beginnt das in dem Eisen enthaltene *Mangan* zu verbrennen.

Bis etwa 1878 konnte nach diesem Verfahren nur fast phosphorfrees Eisen zum Bessemerprozeß benützt werden, und unsere deutschen Eisenerze, welche durchschnittlich alle stark phosphorhaltig sind, waren deshalb zur Erzeugung von Stahl ungeeignet. So hatte *Krupp* bis zu dieser Zeit stets 5 Dampfer unterwegs, welche die phosphorfreien Eisenerze aus Spanien und Afrika holen mußten. Seit 1878 indessen ist durch das Entphosphorungsverfahren von *Thomas* und *Gilchrist* auch für unsere Eisenerze die Verarbeitung auf Stahl erschlossen. Das Verfahren von *Thomas* und *Gilchrist* beruht auf der Erkenntnis folgender Tatsachen: Bei dem Bessemerprozeß verbrennt zuerst das Silicium, dann der Kohlenstoff. In der Zeit, die zwischen diesen beiden Reaktionen liegt, erfolgt die Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure, welche in die Schlacken übergeht. Enthalten die letzteren aber *freie Kieselsäure*, und solche war ja in dem damals benützten feuerfesten Material stets vorhanden, so wird durch die Kieselsäure Phosphorsäure wiederum in Freiheit gesetzt, und durch das bei der Verbrennung des Kohlenstoffs gebildete Kohlenoxyd zu Phosphor reduziert, welcher sich wieder mit dem Eisen verbindet. Es war also zur Entphosphorung des Eisens nötig, die Bildung *freier Kieselsäure* zu verhindern; — die beiden genannten Forscher erreichten diesen Zweck durch Anwendung eines feuerfesten *basischen Fütterungsmaterials* für den Konverter, welches die entstehende Kieselsäure sofort bindet. Als solches erwies sich der natürlich vorkommende Dolomit, ($\text{CO}_3\text{Ca} \cdot \text{CO}_3\text{Mg}$), vorzüglich geeignet; dieser bindet die in Freiheit gesetzte Kieselsäure und Phosphorsäure zu Silikaten und Phosphaten, und letztere können durch das entstehende Kohlenoxyd nun nicht mehr zu Phosphor reduziert werden, bleiben also in der Schlacke. Abgesehen davon, daß dies Verfahren namentlich auf die Entwicklung der deutschen Eisenindustrie auf das günstigste eingewirkt hat, ist dasselbe auch für die Landwirtschaft wertvoll geworden, da es vorteilhaft ist, die abfallenden, Phosphorsäure enthaltenden Schlacken zu Düngezwecken zu verwenden (*Thomasschlacke*).

Die *Härte* des Stahles richtet sich nach seinem Kohlenstoffgehalt. Durch Wiedererwärmen kann man dem Stahl jede gewünschte Stufe von Weichheit geben. Einen praktischen Maßstab der Härte bezw. der Weichheit

hat man in den sogenannten Anlauffarben, welche der Stahl beim Erhitzen annimmt. In der Praxis macht man daher die Stahlgegenstände zuerst etwas härter, als sie sein sollen, und gibt ihnen dann durch „Anlassen“ den gewünschten Härtegrad, indem man sich nach den Anlauffarben richtet. Gelb angelauener Stahl ist sehr hart, blau angelauener namentlich sehr elastisch. Scheren läßt man braun, Messerklingen purpurrot anlaufen. Durch anhaltendes Glühen kann man dem Stahl seinen Kohlenstoffgehalt und damit zugleich seine Härte und Elastizität ganz entziehen.

Die größte Härte erlangt der Stahl dadurch, daß man ihn zum Glühen erhitzt und alsdann durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abkühlt.

Alle technischen Eisensorten enthalten Kohlenstoff. Chemisch reines Eisen erhält man durch Einwirkung von Aluminium auf Eisenoxyd nach dem Thermitverfahren (s. S. 238).

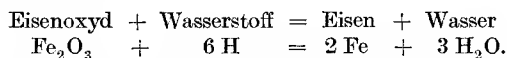
Ganz reines Eisen ist fast silberweiß und sehr weich. Sein spezifisches Gewicht ist = 7,8. In trockener Luft bleibt es unverändert; in feuchter Luft „rostet“ es, d. h. es wird oxydiert unter Bildung von Eisenhydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Weil dieser Prozeß sich nicht auf die Oberfläche beschränkt, sondern allmählich die ganze Masse in Mitleidenschaft zieht, so spricht man von einem „Zerfressen des Eisens durch Rost“. — Beim Erhitzen im Luft- oder im Sauerstoffstrom verbrennt es zu Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 . — In verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der betreffenden Ferro- oder Oxydulsalze. Heiße Salpetersäure löst es unter Entwicklung von Stickoxyd zu Eisenoxydnitrat $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$. — Eisen, welches kurze Zeit in konzentrierte Salpetersäure getaucht und dann schnell abgespült wurde, ist passiv, d. h. es löst sich in Säuren nicht mehr auf. Eine wichtige Eigenschaft des Eisens, welche es mit Nickel und Kobalt teilt, ist ferner die, daß es vom Magneten angezogen wird und selbst magnetische Eigenschaften annimmt, und zwar wird Schmiedeeisen leichter magnetisch wie Stahl, verliert aber seinen Magnetismus auch schneller wie dieser.

Ferrum pulveratum, Eisenpulver, wird fabrikmäßig in Tirol durch Bearbeitung eines möglichst reinen Schmiedeeisens mit großen, durch Wasserkraft getriebenen Feilen dargestellt. Die so hergestellte Eisenfeile wird in Stahlmörsern gepulvert, hierauf durch ein Luftgebläse sortiert. Je reiner das zur Verwendung gelangende Eisen, desto reiner wird auch das Eisenpulver ausfallen. Das fabrikmäßig dargestellte ist häufig von dunkelgrauer bis schwarzgrauer Farbe, und da das Arzneibuch ein „graues“ Pulver fordert, so muß beim Einkauf auf die Farbe Rücksicht genommen werden. Das reinste Eisenpulver liefern gefeilte Klaviersaiten. — Es ist ein schweres, graues, schwach metallglänzendes Pulver, das vom Magneten

angezogen wird und sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Die so erhaltene Lösung gibt selbst in großer Verdünnung mit rotem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag von Turnbulls Blau. Es enthalte mindestens 98 Proz. metallisches Eisen.

Prüfung. 1 g gepulvertes Eisen soll sich in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand leicht auflösen (ungelöst bleiben würden Kohlenstoff [Graphit] und Kieselsäure; falls sie in größeren Mengen vorhanden sind, würde man vermuten können, daß das Eisenpulver aus Gußeisen hergestellt wurde). — Das hierbei entweichende Gas darf einen mit Bleiacetatlösung benetzten Papierstreifen sofort nicht mehr als bräunlich färben (die Braunfärbung wird durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Bleisulfid verursacht). — Ein Teil der sauren Lösung soll, nachdem das Eisen durch Salpetersäure oxydiert und hierauf durch einen Überschuß von Ammoniak ausgefällt wurde, ein Filtrat geben, welches durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert wird (Dunkelfärbung = Kupfer oder Blei, weiße Trübung = Zink). — Ein Gemisch aus 0,2 g gepulvertem Eisen und 0,2 g Kaliumchlorat, (ClO_3K), werde in einem geräumigen Probierrohre mit 2 ccm Salzsäure übergossen, und die Mischung, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erwärmt. Wird alsdann 1 ccm des Filtrats (welches Ferrichlorid und etwa vorhandenes Arsen als Arsensäure enthält) mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll innerhalb 1 Stunde eine braune Färbung nicht eintreten (Arsen). — Über die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maßanalyse.

Ferrum (Hydrogenio) reductum, reduziertes Eisen. Dieses Präparat sollte chemisch reines metallisches Eisen sein; praktisch aber ist es ein Gemisch von feinverteiltem metallischem Eisen und Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4). Zur Darstellung kleinerer Mengen füllt man ein Verbrennungsrohr (schwer schmelzbares Glasrohr) mit möglichst reinem Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxalat, leitet einen konstanten Strom von reinem Wasserstoffgas darüber und erhitzt längere Zeit bei dunkler Rotglut. Der Inhalt des Rohres wird allmählich schwarz.



Die Reaktion ist als beendet anzusehen, wenn sich am Ende des Rohres Wasser nicht mehr kondensiert. Man läßt im Wasserstoffstrome vollständig erkalten und füllt das erkaltete Präparat in Gläser. Zur Erlangung eines guten Präparates ist wichtig, daß das zur Verwendung gelangende Wasserstoffgas rein und namentlich von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff frei ist. Man erlangt dies durch Einschaltung des bei Wasserstoff (S. 33) erwähnten Waschsystems. Ferner muß man im Wasserstoffstrom erkalten lassen, da das glühende Eisen an der Luft sofort zu Eisenoxyduloxyd verbrennen würde. Endlich darf die Temperatur nicht zu hoch gehalten werden, da man sonst ein zusammengesintertes und deshalb viel Eisenoxyd einschließendes Präparat erhalten würde. Die Temperatur darf aber auch nicht zu niedrig sein, da das reduzierte Eisen sonst leicht pyrophorisch wird, d. h. es entzündet sich auch nach dem Erkalten freiwillig an der Luft und verbrennt zu Fe_3O_4 . — Es ist ein graues, glanzloses Pulver, welches vom Magneten angezogen wird und beim

Erhitzen an der Luft zu schwarzem Eisenoxyduloxyd verglimmt. Es soll mindestens 90 Proz. metallisches Eisen enthalten.

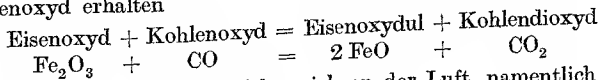
Prüfung. 1 g reduziertes Eisen muß sich in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure fast vollständig auflösen. Das hierbei entweichende Gas sei fast geruchlos und färbe einen mit Bleiacetatlösung benetzten Papierstreifen sofort nicht mehr als bräunlich (Schwefelwasserstoff, vgl. bei *Ferrum pulveratum*). — 10 ccm Wasser, mit 2 g reduziertem Eisen geschüttelt, sollen rotes Lackmuspapier nicht verändern, das Filtrat soll beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen (*Natriumkarbonat*, welches dem bei der Darstellung benützten Eisenoxyd infolge mangelhaften Auswaschens anhaftet). — Ein Gemisch von 0,2 g reduziertem Eisen und 0,2 g Kaliumchlorat werde in einem geräumigen Probierrohre mit 2 ccm Salzsäure übergossen, und die Mischung, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erwärmt. Wird alsdann 1 ccm des Filtrats mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll innerhalb 1 Stunde eine braune Färbung nicht eintreten (*Arsen*). Über die Bestimmung des Eisengehaltes nach der Vorschrift des Arzneibuchs s. *Maßanalyse*.

In seinen Verbindungen ist das Eisen zweiwertig und dreiwertig. Die Verbindungen des zweiwertigen Eisens werden als *Ferroverbindungen* oder *Eisenoxydulverbindungen*, die des dreiwertigen Eisens als *Ferriverbindungen* oder *Eisenoxydverbindungen* bezeichnet.

Die *Ferroverbindungen* werden durch Auflösen von Eisen in verdünnten Säuren erhalten. Sie sind in wasserhaltigem Zustande meist hellgrün gefärbt, in wasserfreiem Zustande weiß. Sie nehmen leicht Sauerstoff auf unter Bildung von *Ferriverbindungen* und wirken deshalb in vielen Fällen als Reduktionsmittel.

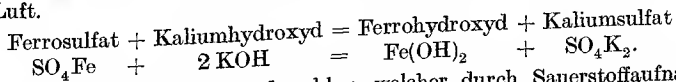
Die *Ferriverbindungen* lassen sich durch Oxydation (z. B. durch Salpetersäure, Chlor etc.) aus den *Ferroverbindungen* erhalten. Sie sind meist gelb bis braun gefärbt.

Ferrooxyd, FeO , *Eisenoxydul*, wird durch Reduktion von *Ferrioxyd* mittels Kohlenoxyd erhalten



und bildet ein schwarzes Pulver, welches sich an der Luft, namentlich beim Erhitzen, leicht in *Ferrioxyd*, Fe_2O_3 , verwandelt.

Ferrohydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, *Eisenoxydulhydrat*, wird erhalten durch Fällen von Eisenoxydulsalzlösungen (*Ferrum sulfuricum*) mit Kalilauge bei Abwesenheit von Luft.



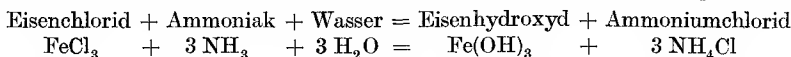
Es ist ein ursprünglich weißer Niederschlag, welcher durch Sauerstoffaufnahme sehr bald bläulichgrün wird und schließlich in braunes *Ferrihydroxyd* übergeht.

Ferro-Ferrioxyd, Fe_3O_4 , *Eisenoxyduloxyd*, bildet sich beim Erhitzen von Eisen an der Luft (Hammerschlag). Der natürlich vorkommende *Magnetisenstein* oder *Magnetit* besteht ebenfalls aus *Eisenoxyduloxyd*.

Ferrioxyd, Fe_2O_3 , *Eisenoxyd*, *Ferrum oxydatum* kommt in der Natur kristallisiert als *Eisenglanz* (stahlgrau) vor, ferner als *Hämatit* (*Lapis haematitis*), welcher „Blutstein“ oder *Rötel* genannt wird. Mit

Tonerde verbunden, findet es sich in vielen Mineralien, z. B. im roten Ocker, in der Terra Siena u. a. Künstlich kann es erhalten werden durch starkes Glühen aller sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen an der Luft. Das bei der Fabrikation der Nordhäuser Schwefelsäure abfallende Ferrioxyd führt die Namen *Colcothar*, *Caput mortuum*, *Totenkopf*. — In reinem Zustande gewinnt man es durch Glühen von reinem Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Das reine Eisenoxyd ist ein braunrotes Pulver, welches, namentlich wenn es stark geglüht wurde, in Säuren nur schwer löslich ist. In der Therapie wird es bisweilen unter dem Namen *Ferrum oxydatum fuscum* verschrieben.

Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Eisenhydroxyd, ***Ferrum hydroxydatum, Ferrum hydricum.*** Das normale Eisenhydroxyd der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erhält man durch Fällen einer Ferrisalzlösung (*Ferrum sesquichloratum* oder *sulfuricum oxydatum*) mit Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak oder Magnesiumoxyd bei niedriger Temperatur.



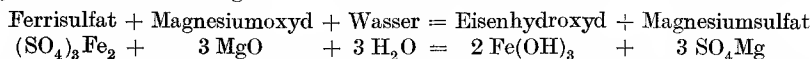
Man wendet meist Ammoniak als Fällungsmittel an, weil Ammoniumsalze sich leichter auswaschen lassen als die entsprechenden Kalium- oder Natriumverbindungen. — Es bildet einen voluminösen, gallertartigen, braunen Niederschlag, der sich in Säuren leicht und auch in neutralen Eisenoxyd-salzlösungen (s. Ferrioxychlorid) auflöst.

Wird die Fällung bei erhöhter Temperatur vorgenommen, oder aber wird das normale Präparat erwärmt oder längere Zeit hindurch aufbewahrt, so tritt eine Wasserabspaltung ein, und es resultieren wasserärmere Eisenhydroxyde von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_4$ und FeO_2H ,

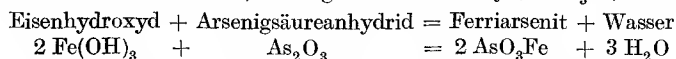


welche sich besonders durch ihre schwierige Löslichkeit in verdünnten Säuren von dem normal zusammengesetzten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ unterscheiden.

Das normale Eisenhydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bildet den wirksamen Bestandteil des früher officinellen ***Antidotum Arsenici*** (s. S. 113). Das letztere wird dargestellt, indem man 100 T. *Liquor Ferri sulfurici oxydati* mit 250 T. Wasser vermischt und dann dieser Lösung unter Umschütteln und möglichster Vermeidung jeder Erwärmung in kleinen Portionen einen durch Anreiben von 15 T. *Magnesia usta* mit 250 T. Wasser hergestellten Brei hinzufügt.



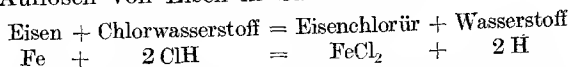
Die Wirkung des Ferrihydroxydes beruht darauf, daß sich dasselbe mit arseniger Säure zu unlöslichem Ferriarsenit, arsenigsaurem Eisenoxyd, AsO_3Fe , verbindet.



Da diese Eigenschaft nur dem normalen Hydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$, nicht aber den wasserärmeren Hydroxyden $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_4$ und FeO_2H zukommt, so ist das *Antidotum Arsenici* unter Vermeidung jeder Erwärmung und jedesmal frisch zu bereiten.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Ferrihydroxydes ist die, daß es sich in Zuckerlösung bei Gegenwart von freiem Natriumhydroxyd unter Bildung von *Natriumferrisaccharat* auflöst. Auf Grund dieses Verhaltens ist von dem Arzneibuch das Präparat *Ferrum oxydatum saccharatum solubile* aufgenommen worden, welches eine Mischung des Natriumferrisaccharates mit Zucker ist. (Siehe Organische Chemie unter Zucker.)

Ferrochlorid, FeCl_2 , *Ferrum chloratum*, Eisenchlorür, entsteht durch Auflösen von Eisen in Salzsäure.



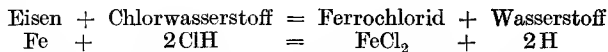
Aus der wäßrigen, salzsäurehaltigen Lösung kristallisiert das Salz mit $4 \text{H}_2\text{O}$ in schönen grünen Kristallen, die leicht zerfließen und sich an der Luft leicht oxydieren. Gelinder Wärme ausgesetzt verwittert das Salz; es hinterbleibt ein grünlichweißes Kristallpulver der Zusammensetzung $\text{FeCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen im Wasserbade wird das Wasser vollständig abgegeben; es hinterbleibt das wasserfreie Salz als weißes Pulver mit grünlichem Stich, welches etwas haltbarer als das kristallisierte Präparat ist. — Eine Lösung des Ferrochlorids in Wasser war früher unter dem Namen *Liquor Ferri chlorati* officinell.

Ferrichlorid, FeCl_3 , Eisenchlorid, wird in wasserfreiem Zustande durch Verbrennen von dünnem Eisendraht im Chlorstrom in Form kantharidenglänzender Blättchen erhalten. Diese sind sehr hygroskopisch und in Wasser, Alkohol und Äther löslich. — Eine wäßrige Auflösung von Ferrichlorid ist unter dem Namen *Liquor Ferris sesquichlorati* officinell.

Liquor Ferri sesquichlorati, Eisenchloridlösung.

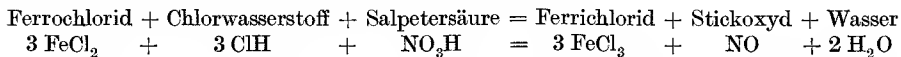
Darstellung. Abgeriebene Eisendrahtstücke oder eiserne Nägel werden in einem geräumigen Kolben mit der vierfachen Menge reiner Salzsäure übergossen, die Auflösung des Eisens wird durch schwaches Erwärmen befördert. Sobald eine Gasentwicklung nicht mehr stattfindet, filtriert man, wäscht das auf dem Filter hinterbleibende Eisen gut aus und wägt dasselbe nach dem Trocknen. Durch Subtraktion desselben von der angewendeten Eisenmenge findet man das Gewicht des in Lösung gegangenen Eisens. Auf je 100 T. in Lösung befindlichen Eisens setzt man dem Filtrat 260 T. reiner Salzsäure sowie 135 T. reiner Salpetersäure zu und erwärmt die Mischung auf dem Dampfbade so lange, bis die Farbe derselben von Rotbraun in Braun übergegangen ist und ein Tropfen nach dem Verdünnen mit Wasser mit rotem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) keine blaue Färbung mehr gibt, bis also alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxysalz übergegangen ist. Hierauf bringt man das Ganze in eine tarierte Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbade so lange ein, bis der Rückstand für je 100 T. in Lösung gegangenen Eisens 483 T. beträgt. Der Rückstand wird so oft wieder mit Wasser verdünnt und auf 483 T. eingedampft, bis die Salpetersäure vollständig entfernt ist. Schließlich wird die noch warme Flüssigkeit mit so viel destilliertem Wasser gemischt, daß ihr Gewicht die zehnfache Menge des gelösten Eisens beträgt. Das Eindampfen darf nicht weiter als bis auf 483 T. fortgesetzt werden, da sich sonst leicht unlösliches basisches Ferrichlorid abscheidet. Zur Erläuterung dieser Vorschrift sei folgendes bemerkt:

Das Eisen löst sich in der Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Ferrochlorid,



Das Arzneibuch schreibt einen Überschuß von Eisen vor, um die Salzsäure vollständig zu sättigen und um feststellen zu können, wieviel Eisen in Lösung gegangen ist. Auch wird durch einen Überschuß an Eisen verhindert, daß etwa vorhandene fremde Metalle (Kupfer etc.) mit aufgelöst werden. Die erhaltene Ferrochloridlösung wird mit Salzsäure und Salpetersäure erwärmt.

Hierdurch wird das Ferrochlorid in Ferrichlorid verwandelt, während die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert wird.



Das Stickoxyd löst sich zum Teil in der Flüssigkeit auf, so lange sie noch Eisenchlorür enthält und bewirkt eine dunkelbraune Färbung der Lösung. Durch das wiederholte Eindampfen wird alles Stickoxyd, sowie die überschüssige Salpetersäure verjagt. Ein gutes Präparat muß frei sein von fremden Metallen, von basischem Eisenchlorid (Ferrioxychlorid), von freier Salzsäure und Salpetersäure und von Eisenoxydulverbindungen. — Der Liquor Ferri sesquichlorati ist eine gelbbraune Flüssigkeit, welche bei einem spezifischen Gewicht von 1,280—1,282 rund 10 Proz. Eisen (oder 29 Proz. FeCl_3) enthält. Mit Wasser verdünnt gibt er auf Zusatz von Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Chlorsilber, auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) einen blauen Niederschlag von Berlinerblau.

Prüfung. Nähert man einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab der Flüssigkeit, so dürfen sich keine weißen Nebel bilden (freie Salzsäure). — Ein mit Zinkjodidstärkelösung befeuchtetes Papier, über die Flüssigkeit gehalten, darf sich nicht blau färben (freies Chlor). — 3 Tropfen der Flüssigkeit, mit 10 ccm Liquor Natrii thiosulfurici bis zum Sieden erhitzt, sollen nach dem Erkalten nur wenige Flöckchen von Ferrihydroxyd abscheiden. Diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Ferrioxychlorid. — Mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, soll auf Zusatz von rotem Blutlaugensalz (Ferrieyanalkium) kein blauer Niederschlag entstehen; es soll also kein Eisenoxydulsalz vorhanden sein. — Werden 5 ccm des Präparates nach dem Verdünnen durch 20 ccm Wasser mit Ammoniak im Überschuß versetzt und bis zum Zusammenballen des entstandenen Niederschlages geschüttelt, so soll das Filtrat farblos sein. (Blaufärbung würde Kupfer anzeigen.) Ein Teil des Filtrates wird verdampft und schwach geglüht; es darf keinen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder alkalische Erden). — Werden 2 ccm dieses Filtrates mit 2 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich an der Berührungsstelle keine braune Zone bilden (Salpetersäure). Endlich darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitrat nicht getrübt (Schwefelsäure), noch durch gelbes Blutlaugensalz verändert werden. Letzteres Reagens würde durch eine Rotfärbung Spuren von Kupfer, durch eine weiße Trübung Zink anzeigen. — Wird 1 ccm Eisenchloridlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll innerhalb einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten (Arsen).

Ferrum sesquichloratum, kristall. Eisenchlorid, $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Werden 1000 T. des officinellen *Liquor Ferri sesquichlorati* im

Wasserbade bis auf 483 T. eingedampft, so erstarrt der Rückstand, falls er an einen kühlen, vor Feuchtigkeit geschützten Ort gebracht wird, nach dem Erkalten zu einer gelben kristallinischen Masse. Es ist dies das von dem Arzneibuche aufgenommene *Ferrum sesquichloratum* von der Formel $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. — Dasselbe bildet gelbe, kristallinische, sehr hygroskopische Massen, die an der Luft leicht zerfließen und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die Prüfung auf Reinheit geschieht in der unter *Liquor Ferri sesquichlorati* angegebenen Weise.

Ein wasserärmeres Präparat von der Zusammensetzung $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ wird in Form dunkelroter Kristallwarzen erhalten, wenn man eine bis zur Sirupkonsistenz eingeeengte Eisenchloridlösung unter Abschluß von Feuchtigkeit erkalten läßt.

Aufbewahrung. Da das Ferrichlorid durch den Einfluß des Sonnenlichtes teilweise zu Ferrochlorid reduziert wird, so ist es vor Licht geschützt aufzubewahren.

Das Ferrichlorid besitzt in wäßriger Lösung die Eigenschaft, frisch gefälltes Ferrihydroxyd aufzulösen und mit diesem lösliches basisches Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) zu bilden. Eine solche Lösung ist unter dem Namen *Liquor Ferri oxychlorati* offizinell.

***Liquor Ferri oxychlorati*, Eisenoxychloridlösung.** Frühere Beobachtungen hatten ergeben, daß man durch Dialyse einer Mischung von Ferrichloridlösung mit Ferrihydroxyd eine Eisenlösung erhält, in welcher durch Silbernitrat sich Chlor nicht nachweisen läßt. Man glaubte, eine lösliche Modifikation des Ferrihydroxydes gefunden zu haben und nannte das Präparat *Liquor Ferri oxydati dialysati*. Spätere Untersuchungen lehrten, daß dies nicht richtig ist, daß die betreffende Lösung vielmehr ein lösliches basisches Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) enthält, in dem sich das Chlor durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisen läßt, und daß man das gleiche Präparat durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in Ferrichlorid erhalten kann.

Darstellung. 35 T. *Liquor Ferri sesquichlorati* werden mit 160 T. destilliertem Wasser verdünnt und unter Umrühren in eine Mischung von 35 T. *Liquor Ammonii caustici* und 320 T. destilliertem Wasser eingetragen. Der entstandene Niederschlag wird durch Dekantieren gewaschen, bis das ablaufende Wasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, hierauf auf ein leinenes Kolatorium gebracht und vorsichtig abgepreßt. Die resultierende krümelige Masse wird mit etwas Wasser angerieben und nach Zusatz von 3 T. Salzsäure unter bisweiligem Umschütteln so lange bei mittlerer Temperatur stehen gelassen, bis völlige Lösung erfolgt ist, und die Flüssigkeit alsdann auf das spezifische Gewicht 1,050 gebracht.

Aus der Ferrichloridlösung wird durch Ammoniak Ferrihydroxyd gefällt. Etwa der neunte Teil desselben wird durch die zugefügte Salzsäure in Ferrichlorid verwandelt, welches die übrigen $\frac{8}{9}$ zu einem basischen Ferrichlorid (oder Ferrioxychlorid) von der ungefähren Zusammensetzung $\text{FeCl}_3 + 8\text{Fe}(\text{OH})_3$ auflöst.

Der *Liquor Ferri oxychlorati* ist eine klare, rotbraune, geruchlose Flüssig-

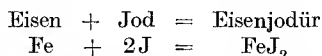
keit von wenig adstringierendem Geschmack. Er enthält 3,5 Proz. Eisen und läßt sich mit Wasser sowohl wie auch mit Alkohol klar mischen. Mit vielen neutralen Salzen gibt er Niederschläge; mit Eiweißlösung entsteht unlösliches Eisenalbuminat.

Prüfung. Wird 1 cem der Flüssigkeit mit 19 cem Wasser verdünnt, so soll sich nach dem Ansäuern mit 1 Tropfen Salpetersäure auf Zusatz von 1 Tropfen der volumetrischen Silberlösung bei durchfallendem Lichte keine Trübung zeigen. Es soll daher kein auf die gewöhnliche Weise nachweisbares Chlor vorhanden sein. Der Chlorgehalt der Lösung kann nachgewiesen werden durch Schmelzen einer getrockneten Menge mit Soda. Die filtrierte wäßrige Lösung der Schmelze gibt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat weißes Silberchlorid.

An Stelle von *Liquor Ferri oxydati dialysati* darf *Liquor Ferri oxychlorati* abgegeben werden.

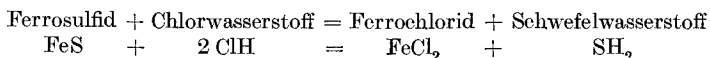
Ferrobromid, FeBr_2 , Eisenbromür, wird durch Auflösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure oder durch Einwirkung von Bromwasser auf überschüssiges Eisen erhalten. Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung kristallisiert das Salz mit $6\text{H}_2\text{O}$ in blaugrünen Tafeln.

Ferrojodid, FeJ_2 , Eisenjodür, *Ferrum jodatum*, entsteht durch Zusammenbringen von Jod mit Eisenpulver im Überschuß bei Anwesenheit von Wasser.



Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung, die sich übrigens leicht oxydiert und daher möglichst schnell eingedampft werden muß, scheidet sich das Salz in hellgrünen Kristallen mit $4\text{H}_2\text{O}$ ab. — Um diesem Präparate eine größere Haltbarkeit zu verleihen, schrieben frühere Pharmakopöen vor, es mit reduzierenden Stoffen, z. B. Milchzucker, zu mischen. Eine solche Mischung von bestimmtem Eisenjodürgehalt war das früher offizinelle *Ferrum jodatum saccharatum*, dessen Haltbarkeit indessen auch nur eine begrenzte ist. Der *Liquor Ferri jodati* des Arzneibuches enthält 50 Proz. wasserfreies FeJ_2 , der *Sirupus Ferri jodati* 5 Proz.

Ferrosulfid, FeS , *Ferrum sulfuratum*, Einfach-Schwefeleisen, Eisensulfür, wird durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Eisenpulver (oder Späne) (56 T.) und Schwefel (32 T.) erhalten. Es bildet grauschwarze Massen von metallischem Bruch. In Wasser ist es unlöslich, es löst sich dagegen in verdünnten Säuren leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf,



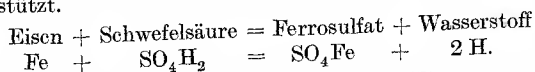
dient daher als bequemstes Material für Darstellung von Schwefelwasserstoff. Als Säure wendet man entweder Salzsäure oder Schwefelsäure an, doch ist erstere vorzuziehen, weil das gebildete Ferrochlorid (FeCl_2) nicht so leicht auskristallisiert, wie Ferrosulfat ($\text{SO}_4\text{Fe} + 7\text{H}_2\text{O}$).

In der Natur findet sich eine Verbindung von Eisen mit Schwefel von der Formel FeS_2 , zweifach Schwefeleisen, Schwefelkies,

Pyrit oder Eisenkies. Dasselbe dient als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Schwefelsäure und Eisen.

Ferrosulfat, SO_4Fe , *Ferrum sulfuricum*, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, wird in reinem Zustande erhalten durch Auflösen möglichst reinen Eisens in verdünnter Schwefelsäure. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert das Salz mit 7 Molekeln Kristallwasser ($\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) in großen grünen Kristallen, welche zur Oxydation neigen und leicht oberflächlich verwittern. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Das Arzneibuch hat zur Darstellung eines haltbaren und reinen Präparates folgende Vorschrift gegeben:

2 T. durch Abreiben von etwa anhaftendem Eisenoxyd befreiter Eisendraht werden mit einer Mischung von 3 T. Schwefelsäure und 8 T. Wasser übergossen. Unter Wasserstoffentwicklung wird das Eisen zu Ferrosulfat gelöst, die Auflösung wird zuletzt durch Erwärmen unterstützt.



Das Arzneibuch hat einen kleinen Überschuß an Eisen vorgeschrieben, um die Schwefelsäure vollständig zu binden und die Auflösung fremder Metalle zu verhindern. Die erhaltene Ferrosulfatlösung wird nun in ein 4 T. Spiritus enthaltendes Gefäß hineinfltriert, indem man das Filtrat beständig durchrührt. Da das Ferrosulfat in Alkohol unlöslich ist, so scheidet es sich in Form eines feinen Kristallmehles ab. Dasselbe wird möglichst schnell von der Mutterlauge abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und dann auf Fließpapier bei Lufttemperatur rasch getrocknet. Das durch Alkohol gefällte Ferrosulfat hat die nämliche Zusammensetzung wie das aus Wasser kristallisierte, nämlich $\text{SO}_4\text{Fe} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

Man erhält es so als hellgrünes Kristallpulver, welches sich in etwas weniger als der doppelten Menge Wasser (1:1,8) zu einer grünlichblauen Flüssigkeit löst, die auf Zusatz von Baryumnitrat einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat, auf Zusatz von rotem Blutlaugensalz (Ferrieyankalium) einen blauen Niederschlag von Turnbells Blau gibt. Die wäßrige, mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung des Ferrosulfates soll kaum sauer reagieren.

Prüfung. Werden 2 g Ferrosulfat in Wasser gelöst und, nach dem Oxydieren durch Salpetersäure oder Bromwasser, mit Ammoniak gefällt, so soll sich ein farbloses Filtrat ergeben (Blaufärbung würde Kupfer anzeigen), welches durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (eine weiße Trübung würde Zink, eine fleischfarbene Mangan anzeigen) und beim Abdampfen und Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen soll. Derselbe könnte von einer Verunreinigung durch Alkalisalze oder Magnesiumsalze herrühren.

Ferrum sulfuricum siccum. Beim Liegen an trockener Luft, schneller beim Erhitzen auf 100° verliert das Ferrosulfat 6 Molekeln Kristallwasser, während die letzte Molekel Wasser (das sogenannte Konstitutionswasser) erst bei 300° entweicht. Unter dem Namen *Ferrum sulfuricum siccum* hat das Arzneibuch ein Präparat aufgenommen, das erhalten wird, wenn man 100 T. Ferrosulfat in einer Porzellanschale bei 100° so lange erhitzt, bis der Rückstand 64—65 T. beträgt. Das Präparat entspricht annähernd der Formel $\text{SO}_4\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$. Über die Gehaltsbestimmung s. M a ß a n a l y s e.

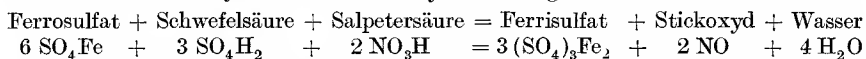
Ferrum sulfuricum crudum, roher Eisenvitriol, wird in der Großtechnik gewonnen, indem man natürlich vorkommendes Schwefeleisen, FeS_2 , durch Rösten in Einfach-Schwefeleisen, FeS , überführt und dieses unter bisweiligem Besprengen mit Wasser der Oxydation durch die Luft überläßt, $\text{FeS} + 4\text{O} = \text{SO}_4\text{Fe}$. Der gebildete Eisenvitriol wird durch Ausziehen mit Wasser und Kristallisieren gesammelt. Dieses Produkt ist stets stark verunreinigt, namentlich mit basischem Ferrisulfat, mit Kupfersulfat, Zinksulfat und Tonerdeverbindungen. Es dient zu Bädern und Desinfektionszwecken und in der Technik zur Gerberei, Tintenfabrikation und zum Färben.

Ferro-Ammoniumsulfat, ***Ferro-Ammonium sulfuricum***, Mohrsches Salz [$\text{SO}_4\text{Fe} + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$]. Eine filtrierte Lösung von 100 T. kristallisiertem Ferrosulfat und 48 T. Ammoniumsulfat in 600 T. Wasser und 5 T. verdünnter Schwefelsäure wird durch Abdampfen zur Kristallisation gebracht.

Helle, bläulichgrüne Kristalle. Man kann das Salz auffassen als kristallisiertes Ferrosulfat, in welchem 1 Molekel H_2O durch 1 Molekel Ammoniumsulfat ersetzt ist. Es enthält rund $\frac{1}{7}$ seines Gewichtes an metallischem Eisen und dient zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen für die Maßanalyse.

Ferrisulfat, $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$, ***Ferrum sulfuricum oxydatum***, schwefelsaures Eisenoxyd, wird durch Oxydation des Ferrosulfates mittels Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten.

Liquor Ferri sulfurici oxydati. Zur Darstellung werden 70 T. Ferrosulfat (*Ferrum sulfuricum*) in 70 T. Wasser gelöst und mit 15 T. konzentrierter reiner Schwefelsäure sowie 18 T. reiner Salpetersäure vermischt in einem Kolben auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit braun und klar geworden ist und ein Tropfen, mit Wasser verdünnt und mit rotem Blutlaugensalz versetzt, sich nicht mehr blau färbt, d. h. bis alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxysalz übergeführt ist.



Das gebildete Stickoxyd ist anfangs in der Flüssigkeit gelöst und erteilt derselben eine charakteristische dunkle Färbung. Durch Eindampfen wird das Stickoxyd und überschüssige Salpetersäure entfernt. Die Lösung wird schließlich mit Wasser auf 160 T. verdünnt. — Der *Liquor Ferri sulfurici oxydati* ist eine klare, etwas dickliche, bräunlich gelbe Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,428—1,430, die 10 Proz. Eisen enthält. Mit Wasser verdünnt, gibt sie auf Zusatz von Baryumnitrat einen starken weißen Niederschlag von Baryumsulfat (Schwefelsäure); auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau (Eisen).

Ferri-Ammoniumsulfat, $(\text{SO}_4)_2\text{FeNH}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, ***Eisenammoniumalaun***.

Darstellung. Man bestimmt in *Liquor Ferri sulfurici oxydati* den Gehalt an Eisen, oder stellt eine Ferrisulfatlösung mit bekanntem Eisengehalt her. Dann fügt man zu dieser Lösung auf 56 T. Eisen 66 T. Ammoniumsulfat, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, in kalter konzentrierter Lösung hinzu. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der Lösung amethystfarbene oktaedrische Kristalle von Eisenammoniumalaun aus, die man mit wenig Wasser abspült und bei gelinder Wärme trocknet. Die Farbe der Kristalle rührt wahrscheinlich von einem geringen Gehalt an Mangan her und ist nicht immer gleich. Verwendung findet der Eisenammoniumalaun in der Maßanalyse als Indikator (siehe Maßanalyse).

Ferrinitrat, $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$, salpetersaures Eisenoxyd, wird durch Auflösen von Eisen oder Eisenhydroxyd in Salpetersäure und Verdampfen der überschüssigen Säure gewonnen. Es entsteht so eine braungelbe Lösung, aus der nur schwierig

Kristalle zu erhalten sind. Die wäßrige Lösung findet technische Anwendung, z. B. als Eisenbeize.

Ferrorhosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_3$, *Ferrum phosphoricum oxydulatum*, phosphorsaurer Eisenoxydul, wird aus Oxydulsalzlösungen (Ferrum sulfuricum) durch Natriumphosphat gefällt. Es ist ein anfangs weißes Pulver, das aber durch Oxydation an der Luft bald eine bläuliche Farbe annimmt. Das in den Apotheken unter dem obigen Namen vorrätige blaue Präparat ist daher ein Gemisch von Ferrorhosphat mit Ferrirhosphat. In Säuren ist es leicht löslich.

Ferrirhosphat, PO_4Fe , *Ferrum phosphoricum oxydatum*, phosphorsaurer Eisenoxyd, wird durch Fällen einer Ferrisalzlösung, z. B. Ferrichlorid, mit Natriumphosphat, PO_4HNa_2 , als ein weißes Pulver erhalten, welches in Wasser und Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich ist.

Ferripyrophosphat, $(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{Fe}_4$, *Ferrum pyrophosphoricum*, pyrophosphorsaurer Eisenoxyd, entsteht durch Fällen einer Ferrisalzlösung mit Natriumpyrophosphat in der Kälte und bildet ein in Wasser und Essigsäure unlösliches weißes Pulver mit 9 Molekeln Kristallwasser. In Mineralsäuren ist es löslich. Wichtig ist, daß dieses Salz sich in einem Überschuß von Natriumpyrophosphat unter Bildung des Doppelsalzes $(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{Fe}_4 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ löst. Eine Lösung dieser Verbindung in Wasser, mit Kohlensäure imprägniert, kommt in den Handel als „pyrophosphorsaurer Eisenwasser“.

Ferrokarbonat, CO_3Fe , *Ferrum carbonicum (oxydulatum)*, kommt in der Natur als Spateisenstein kristallisiert vor. Künstlich erhält man dasselbe durch Fällen einer Ferrosalzlösung mit Natriumkarbonat als amorphem, weißen oder bläulichweißen Niederschlag, welcher sich an der Luft sehr rasch oxydiert und unter Abgabe von Kohlensäureanhydrid in Ferrihydroxyd übergeht. Bei Anwesenheit von reduzierenden Substanzen, z. B. Zucker, wird die leichte Oxydierbarkeit dieses Präparates erheblich gemindert. Eine solche Mischung von Ferrokarbonat mit Rohrzucker und Milchzucker hat das Arzneibuch unter dem Namen *Ferrum carbonicum saccharatum* aufgenommen.

Ferrum carbonicum saccharatum, zuckerhaltiges Ferrokarbonat.

Darstellung. 5 T. Ferrum sulfuricum cristallisatum werden in 20 T. kochendem Wasser gelöst und sofort in eine, eine lauwarm bereitete, klare Lösung von 3,5 T. Natriumbicarbonicum in 50 T. Wasser enthaltende Flasche hineinfiltriert. Man mischt die Flüssigkeiten gut durcheinander, füllt das Gefäß mit heißem Wasser vollständig auf und bedeckt es lose mit einem Stopfen. Die überstehende Flüssigkeit wird, sobald der Niederschlag abgesetzt hat, mit Hilfe eines Hebers entfernt, und der Niederschlag durch Aufgießen von heißem Wasser so lange gewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Die Flasche ist bei dieser Operation stets vollständig mit heißem Wasser anzufüllen. Der Niederschlag wird sodann auf einem dichten Leinentuche gesammelt, von dem anhaftenden Wasser durch gelindes Pressen möglichst befreit, in einer Porzellanschale mit 1 T. Milchzucker und 3 T. Rohrzucker gemischt und die Masse auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, zerrieben und mit so viel trockenem Zuckerpulver vermischt, daß das Gewicht des Ganzen = 10 T. ist. Diese Vorschrift ist streng einzuhalten, namentlich ist zum Auswaschen durch Kochen von Luft befreites Wasser anzuwenden, damit eine Oxydation des Ferrokarbonates nach Möglichkeit verhütet wird.

Prüfung. Es sei ein grünlichgraues, süßes, etwas nach Eisen (styptisch) schmeckendes Pulver, welches 9,5—10 Proz. Eisen enthalten soll. — In Salzsäure soll es sich unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit lösen, welche nach dem Verdünnen mit Wasser sowohl mit gelbem als auch mit rotem Blutlaugensalze

blaue Niederschläge geben soll. Ein Eisenoxydgehalt ist also zugelassen. — Die mit Hilfe einer möglichst geringen Menge Salzsäure dargestellte wäßrige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung höchstens schwach getrübt werden (weiße Trübung = Sulfate). Über die Bestimmung des Eisengehaltes s. M a ß a n a l y s e.

Reaktionen der Eisenverbindungen.

| Reagens: | Ferro(0xydul)salze: | Ferra(0xyd)salze: |
|---|---|--|
| Ammoniak. | Dunkelgrüne Färbung keine Fällung, durch Oxydation an der Luft aber entsteht braunes Ferri- hydroxyd. | Braunroter Niederschlag von Ferrihydroxyd. |
| Kaliumrhodanid (Kaliumsulfocyanid). | Keine Färbung. | Blutrote Färbung von Eisenrhodanid. |
| Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz). | Weißer, sich schnell bläuender Niederschlag. | Sofort tiefblauer Nieder- schlag von Berliner- blau, unlöslich in Säuren, zersetzbar durch ätzende Alkalien. |
| Ferriocyankalium (rotes Blutlaugensalz). | Sofort tiefblauer Nieder- schlag von Turnbulls- blau, zersetzbar durch ätzende Alkalien, unlöslich in Säuren. | Braune Färbung, aber kein Niederschlag. |
| Gerbsäure. | Keine Fällung. | Blauschwarzer Niederschlag von gerb- saurem Eisenoxyd. |

Mangan.

Manganum. Mn = 55.

Das Mangan ist ein sehr verbreitetes Element. In gediegenem Zustande, aber in kleinen Mengen, ist es in den meisten Meteorsteinen gefunden worden. — Das wichtigste Manganerz ist der Pyrolusit oder Braunstein (Mangansuperoxyd, MnO_2), außerdem findet es sich als Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , Hausmannit, als Manganoxyd, Mn_2O_3 , Braunit, als Manganoxydhydrat, $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, Manganit, und als Mangankarbonat, CO_3Mn , Manganspat. Die wichtigsten Fundstätten von Manganerzen in Deutschland sind: Thüringen, Nassau, Siegerland in Westfalen, Harz und sächsisches Erzgebirge.

Das metallische Mangan wird durch Reduktion der Oxyde mit Aluminiumpulver nach dem sogenannten Thermitverfahren (s. S. 238) dargestellt. Es ist ein sehr hartes, grauweißes Metall mit rötlichem Schimmer, welches bei $1300-1500^\circ$ schmilzt. Gegenwärtig wird dasselbe in Verbindung mit anderen Metallen zu wertvollen Legie-

rungen benützt. So ist beispielsweise die aus 90 T. Kupfer und 10 T. Mangan bestehende **Manganbronze** durch besondere Festigkeit, Härte und Flüssigkeit des Gusses ausgezeichnet. Eisenlegierungen mit 20—80 Proz. Mangan Gehalt heißen **Ferromangan**.

In seinen Sauerstoffverbindungen und den sich von diesen ableitenden Hydraten ist das Mangan zwei-, drei-, vier-, sechs- und siebenwertig, in den übrigen Verbindungen tritt es meist zweiwertig, seltener drei- und vierwertig auf.

Sauerstoffverbindungen und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Mangans.

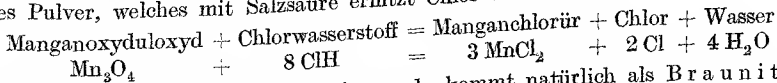
| | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|
| MnO | Manganoxydul (Manganooxyd), | Mn(OH) ₂ | Manganhydroxydul, |
| Mn ₃ O ₄ | Manganoxyduloxyd, | | |
| Mn ₂ O ₃ | Manganoxyd (Manganioxyd), | Mn(OH) ₃ | Manganhydroxyd. |
| MnO ₂ | Mangansuperoxyd, | MnO(OH) ₂ | Mangansuperoxydhydrat, |
| MnO ₃ | Mangansäureanhydrid, | MnO ₄ H ₂ | Mangansäure, |
| Mn ₂ O ₇ | Überrangansäureanhydrid, | MnO ₄ H | Überrangansäure. |
| MnO ₄ | Mangantetroxyd, | | |

Die **Mangansäure** und die **Überrangansäure** sind nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form von Salzen bekannt. Die Salze sind hinter den übrigen Manganverbindungen angeführt.

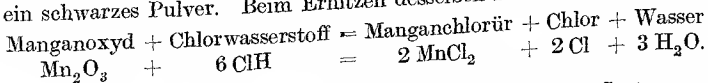
Manganoxydul, MnO, **Manganooxyd**, entsteht durch Glühen von Mangan-
karbonat bei Luftabschluß, ferner durch Glühen aller Manganoxyde im Wasser-
stoffstrom. Es unterscheiden sich hierdurch die Manganoxyde von den Oxyden des
Eisens. Während die letzteren durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Eisen
verwandelt werden, geht die Reduktion der bezüglichen Manganverbindungen nur bis
zum Manganoxydul. Letzteres ist ein hellgrünes Pulver, welches sich in Säuren unter
Bildung der betreffenden Manganosalze löst.

Manganhydroxydul, Mn(OH)₂, **Manganhydroxyd**, wird durch Fällen
von Mangosalzen mit ätzenden Alkalien als weißlicher Niederschlag erhalten, der sich
an der Luft unter Bildung von Mangansuperoxydhydrat, MnO(OH)₂, bald bräunt. Diese
leichte Oxydationsfähigkeit des Manganhydroxyds ist technisch von Wichtigkeit. Auf
ihr beruht der sogenannte Weldonprozeß, bei dem die bei der Gewinnung von Chlor
aus Salzsäure und Braunstein erhaltenen Manganchlorürlaugen wieder in Mangansuper-
oxyd übergeführt werden (s. S. 258).

Manganoxyduloxyd, Mn₃O₄ = MnO + Mn₂O₃, findet sich als **Hausmannit**
und entsteht durch anhaltendes Glühen aller Manganoxyde an der Luft. Es unter-
scheidet sich hierdurch das Mangan vom Eisen, dessen Verbindungen beim Glühen
an der Luft in Eisenoxyd, Fe₂O₃, übergehen. Das Manganoxyduloxyd ist ein dunkel-
braunes Pulver, welches mit Salzsäure erhitzt Chlor entwickelt.

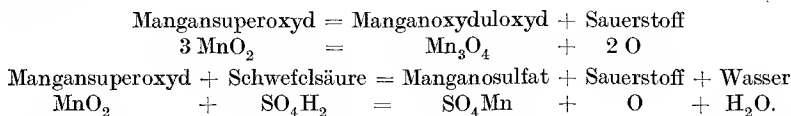


Manganoxyd, Mn₂O₃, **Manganioxyd**, kommt natürlich als **Braunit** vor
und kann durch Glühen aller Manganoxyde im Sauerstoffstrom erhalten werden.
Es bildet ein schwarzes Pulver. Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure wird Chlor frei.

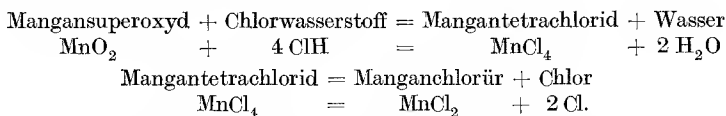


Mangansuperoxyd, MnO₂, ***Manganum hyperoxydatum***, **Man-
gandioxyd**, **Manganhyperoxyd**, kommt als **Pyrolusit** oder

Braunstein in schwarzgrauen, strahligen Massen natürlich vor. Das unter den Namen Braunstein und Pyrolusit in den Handel kommende Mineral ist niemals reines Mangansuperoxyd, dasselbe ist vielmehr stets mehr oder minder von Verunreinigungen (Gangart) begleitet, die namentlich aus Silikaten, Tonerde und Eisen bestehen. Der Mangansuperoxydgehalt der natürlichen Braunsteinsorten schwankt zwischen 30 und 98 Proz. Zur pharmazeutischen Verwendung gelangt meist ein etwa 60prozentiges Produkt. (Über Gehaltsbestimmung siehe M a ß a n a l y s e.) Der Braunstein ist die wichtigste der natürlichen Manganverbindungen und das Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Manganpräparate. Beim Glühen für sich allein, sowie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Mangansuperoxyd Sauerstoff ab, und kann daher zur Bereitung von Sauerstoff dienen.

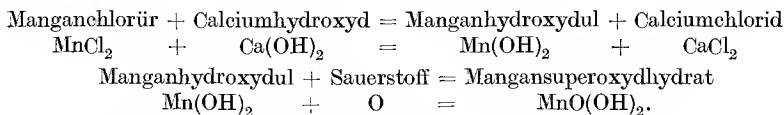


Beim Erwärmen mit Salzsäure wird Chlor frei; es dient daher das Mangansuperoxyd sowohl in der Laboratoriumspraxis als auch in der Großtechnik zur Gewinnung von Chlor (s. S. 37). In kalter Salzsäure löst sich das Mangansuperoxyd ohne Entwicklung von Chlor zu einer braunen Flüssigkeit auf; dieselbe enthält Manganetetrachlorid MnCl_4 , welches beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor zerfällt.



Das bei der technischen Chlorgewinnung erhaltene Manganchlorür wird wieder in Mangansuperoxyd bzw. in Mangansuperoxydhydrat übergeführt, welches von neuem zur Gewinnung von Chlor dienen kann (*Weldonprozeß*).

Die Manganchlorürlösung wird zu diesem Zwecke mit wenig Kalkmilch versetzt, wodurch das Eisen, welches in dem rohen Braunstein enthalten war als Eisenhydroxyd ausgefällt wird. Die dann filtrierte Lösung wird mit Kalkmilch im Überschuß versetzt und in die auf 60—70° erwärmte Flüssigkeit wird dann Luft eingepreßt. Dadurch wird das Manganhydroxydul, welches sich durch Einwirkung des Calciumhydroxyds auf das Manganchlorür gebildet hat, zu Mangansuperoxydhydrat (*Weldon Schlamm*) oxydiert, welcher durch Absetzenlassen von der Calciumchlorid enthaltenden Flüssigkeit getrennt wird.



Manganochlorid, MnCl_2 , *Manganum chloratum*, Manganchlorür, entsteht durch Auflösen der Oxyde des Mangans oder von Manganarbonat in Salzsäure. Es wird in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Chlorbereitung aus Mangansuperoxyd und Salzsäure erhalten. Aus wäßriger

Lösung kristallisiert das Salz in großen, rosaroten Tafeln mit 4 Molekeln H_2O . Beim Erhitzen wird das Wasser abgegeben, zugleich aber entweicht etwas Salzsäure, und es bleibt ein basisches Manganchlorür zurück. Um das wasserfreie neutrale Salz darzustellen, erhitzt man das Ammoniumchlorid-Doppelsalz $\text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

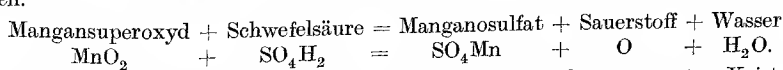
Mangantetrachlorid, MnCl_4 , bildet sich durch Auflösen von Mangansuperoxyd in kalter Salzsäure (s. S. 258). Es ist nur in Lösung bekannt und zerfällt beim Erwärmen der Lösung in Manganchlorür und Chlor.

Manganobromid, MnBr_2 , und Manganjodid, MnJ_2 , werden erhalten durch Auflösen von Mangankarbonat in Bromwasserstoff- bzw. Jodwasserstoffsäure. Sie gleichen dem Manganchlorür.

Manganfluorid, MnF_3 , bildet sich durch Auflösen von Mangansuperoxydhydrat in Flußsäure. Es bildet dunkelrote Kristalle.

Manganosulfid, MnS , Schwefelmangan, kommt in der Natur als Mangablende in schwarzen oder stahlgrauen Würfeln kristallisiert vor. Künstlich wird es durch Fällern von Mangansalzlösungen mit Schwefelalkalien als fleischfarbener Niederschlag erhalten, der in allen verdünnten Säuren löslich ist. Der fleischfarbene Niederschlag ist ein Hydrat des Manganosulfids. Zuweilen erhält man auch einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher ebenfalls ein Hydrat ist, aber weniger Wasser enthält als die fleischfarbene Verbindung.

Mangansulfat, SO_4Mn , *Manganum sulfuricum*, schwefelsaures Manganoxydul, wird durch Auflösen von Mangankarbonat in verdünnter Schwefelsäure oder durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten.



Aus wäßriger Lösung kristallisiert das Salz in rhombischen rosenroten Kristallen und zwar bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Molekeln H_2O , bei $+6^\circ$ aber mit 7 Molekeln H_2O , bei etwa 30° mit 4 Molekeln H_2O . Die wäßrige Lösung ist neutral.

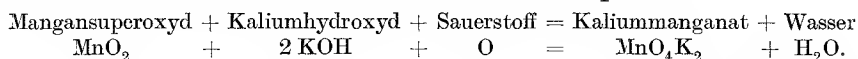
Manganokarbonat, CO_3Mn , *Manganum carbonicum*, kohlensaures Manganoxydul, kommt natürlich als Manganspat vor und kann durch Fällern aller Mangansalzlösungen mit Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat als ein weißes Pulver erhalten werden, das an der Luft einen rötlichen Ton annimmt. Es ist in verdünnten Säuren unter Bildung der betreffenden Mangansalze löslich.

Salze der Mangansäure und Übermangansäure.

Die Säuren des Mangans sind in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man gut charakterisierte Salze derselben, welche Manganate und Permanganate genannt werden. Man erhält diese durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit ätzenden Alkalien an der Luft, am besten unter Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Kaliumchlorat oder Kaliumnitrat. Es bilden sich zunächst die durch ihre grüne Färbung ausgezeichneten Manganate, welche in wäßriger Lösung leicht in Permanganate übergehen. Die wichtigsten Salze beider Säuren sind die Kaliumsalze.

Kaliummanganat, MnO_4K_2 , mangansaures Kalium, bildet

sich durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Ätzkali an der Luft, am besten unter Zusatz von Kaliumchlorat oder Salpeter.

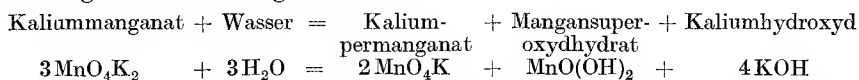


Die erhaltene graugrüne Schmelze löst sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe; aus der alkalischen wäßrigen Lösung kristallisiert beim Verdünnen im luftverdünnten Raum das Kaliummanganat in Form dunkelgrüner, metallisch glänzender, rhombischer Prismen. In Wasser löst es sich bei Gegenwart von Ätzkali (oder Ätznatron) unverändert auf, durch reines Wasser aber wird es unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxyd in Kaliumpermanganat übergeführt. Die Lösung nimmt dabei eine intensiv violette Färbung an. Dieser leichte Farbenwechsel hat dem Kaliummanganat den Namen des mineralischen Chamäleon eingetragen; indessen versteht man gegenwärtig unter Chamäleon mehr das Kaliumpermanganat.

Kaliumpermanganat, MnO_4K , *Kalium permanganicum*, übermangansaures Kalium, mineralisches Chamäleon.

100 T. trockenes Kaliumhydroxyd, 80 T. Braunstein und 70 T. Kaliumchlorat werden innig gemischt, mit 25 T. Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und unter bisweiligem Umrühren in einem hessischen Tiegel so lange schwach geglüht, bis eine gezogene Probe sich in wenig Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst, d. h. bis die Bildung von Kaliummanganat vor sich gegangen ist. — Der glühende Brei wird auf eine Eisenplatte ausgegossen, noch warm gepulvert und mit der 15fachen Menge oder so viel kochendem destilliertem Wasser behandelt, bis die Farbe der Lösung in Violett übergeht. Man filtriert durch Glaswolle, neutralisiert mit Salpetersäure und bringt die Lösung durch Abdampfen zur Kristallisation.

Die Umwandlung des Kaliummanganats in Kaliumpermanganat geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die Umsetzung wird beschleunigt durch Neutralisation der Manganatlösung mittels Salpetersäure oder durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Kaliummanganatlösung.

Frisch bereitet bildet das Kaliumpermanganat fast schwarze, rhombische Kristalle mit grünlichem Reflex. Nach längerer Aufbewahrung nehmen dieselben, ohne sich sonst zu ändern, eine mehr stahlblaue Farbe an. In Wasser gelöst, gibt es eine blaurote Flüssigkeit, welche durch Reduktionsmittel bzw. leicht oxydierbare Körper, z. B. Ferrosalze, Schwefeldioxyd, Oxalsäure, besonders bei Gegenwart von Schwefelsäure reduziert und entfärbt wird. In neutraler oder alkalischer Flüssigkeit erfolgt dabei Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat, MnO_3H_2 .

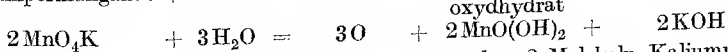
Prüfung. 0,5 g des Salzes mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm destilliertem Wasser gekocht, sollen ein farbloses Filtrat geben, welches nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat sowohl wie durch Baryumnitrat nur opalisierend getrübt werden

darf (Chloride und Sulfate). — Wird einer Lösung von 0,5 g des Salzes in 5 ccm heißem Wasser allmählich Oxalsäure bis zur Entfärbung zugesetzt (Vorsicht! Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, kein Reagenzglas!), so soll eine Mischung von 2 ccm des klaren Filtrates mit 2 ccm Schwefelsäure beim Überschießen mit 1 ccm Ferrosulfatlösung keine braune Zone zeigen (Salpetersäure). Dieselbe kann vorhanden sein, wenn bei der Bereitung Salpeter oder Salpetersäure benützt wurde.

Das Kaliumpermanganat verdankt seine Anwendung in der Therapie, Chemie und Technik dem Umstande, daß es an leicht oxydierbare Körper Sauerstoff abgibt, also oxydierend wirkt. Das Oxydationsvermögen ist verschieden stark, je nachdem eine saure oder alkalische Lösung zur Anwendung gelangt:

In neutraler oder alkalischer Lösung geben 2 Molekeln Kaliumpermanganat 3 Atome Sauerstoff ab, zugleich findet Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat statt.

Kaliumpermanganat + Wasser = Sauerstoff + Mangansuperoxydhydrat + Kaliumhydroxyd



In saurer Lösung (schwefelsaurer) dagegen geben 2 Molekeln Kaliumpermanganat unter Bildung von Manganosalz 5 Atome Sauerstoff ab.

Kalium- + Schwefelsäure = Sauerstoff + Mangansulfat + Kaliumsulfat + Wasser
permanganat



Die Abgabe von Sauerstoff erfolgt aber nur dann, wenn ein oxydierbarer Stoff, der den Sauerstoff verbraucht, zugegen ist (s. Maßanalyse).

Wegen der leichten Abgabe von Sauerstoff gehört das Kaliumpermanganat zu denjenigen Präparaten, bei deren Gebrauch Vorsicht geboten ist. Werden leicht oxydierbare organische Körper, z. B. Alkohol, Glycerin u. a., mit demselben in Substanz zusammengebracht, so steigert sich die Reaktion zuweilen bis zur Entzündung. Auch können durch Zusammenreiben von trockenem Kaliumpermanganat mit trockenen organischen Körpern oder Jod, Brom, Schwefel, Schwefelverbindungen, leicht heftige Explosionen erfolgen; das Kaliumpermanganat verhält sich wegen seines hohen Gehaltes an leicht abspaltbarem Sauerstoff etwa wie Kaliumchlorat.

Reaktionen des Mangans.

Alle Manganverbindungen geben, mit Soda und Salpeter geschmolzen, eine grüne Schmelze (Natriummanganat, MnO_4Na_2). — Durch Zusatz von Schwefelammonium zu einer Lösung von Mangansalzen entsteht ein fleischfarbiger, in heißen Lösungen grüner Niederschlag von wasserhaltigem Manganosulfid, der in Säuren, auch in Essigsäure, löslich ist.

Chrom.

Chromium. Cr = 52,1.

Das Chrom kommt in der Natur namentlich als Chromeisenstein, $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Fe}$, in geringeren Mengen als Rotbleierz, CrO_4Pb , vor. Der Chromeisenstein, welchen man als eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, betrachten kann, dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Chrompräparate.

Das metallische Chrom wird nach dem sogenannten Thermitverfahren (s. S. 233) durch Reduktion von Chromoxyd mit Aluminiumpulver dargestellt. Es ist

ein grauweißes, sprödes, sehr schwer schmelzbares Metall von großer Härte (ritz Glas), löst sich in Salzsäure und Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure nicht angegriffen (es wird „passiv“, s. S. 245).

Das Chrom ist in seinen Verbindungen zwei-, drei- und sechswertig.

Die Verbindungen des zweiwertigen Chroms, die Chromoxydul- oder Chromoverbindungen sind sehr unbeständig. Beständig sind dagegen die Salze des dreiwertigen Chroms, die Chromiverbindungen (Chromoxydverbindungen) und die Verbindungen des sechswertigen Chroms (Chromsäure und ihre Derivate).

Chromioxyd, Cr_2O_3 , *Chromum oxydatum*, Chromoxyd, wird durch Erhitzen von Chromihydroxyd als amorphes grünes Pulver erhalten. Wenn es stark gegliht wurde, ist es in Säuren nahezu unlöslich. — Mit Silikaten oder Boraten zusammengeschmolzen, bildet es grüne Glasflüsse; aus diesem Grunde dient es zur Fabrikation grünen Glases und findet es Verwendung in der Glas- und Porzellanmalerei. In neuerer Zeit wird ein besonders schönes grünes Chromoxyd unter dem Namen *Guignets Grün* als Ersatz des gesetzlich verbotenen Schweinfurtergrüns als Malerfarbe, und namentlich zum Zeug- und Tapetendruck benützt.

Chromihydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Chromoxydhydrat, wird aus Lösungen von Chromoxydsalzen durch Alkalien als graublauer Niederschlag gefällt. Derselbe löst sich leicht in Säuren unter Bildung der entsprechenden Chromisalze. In kalter Kali- oder Natronlauge löst es sich mit dunkelgrüner Farbe; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich jedoch wieder Chromihydroxyd aus. Beim Glühen geht es in Chromioxyd über.

Chromichlorid, CrCl_3 , wird durch Glühen eines Gemenges von Chromioxyd und Kohle im Chlorstrom erhalten. Es sublimiert, so dargestellt, in glänzenden, violetten, wasserfreien Blättchen. — Löst man dagegen Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, in Salzsäure auf, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung grüne Kristalle der Zusammensetzung $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Das wasserhaltige grüne Chromchlorid läßt sich durch Erhitzen nicht in die wasserfreie Verbindung überführen. Es verliert Salzsäure und gibt basische Verbindungen (vgl. Aluminiumchlorid).

Chromisulfat, $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$, schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromihydroxyd in Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert beim Verdunsten der wäßrigen Lösung mit 18 Molekeln H_2O in violett-blauen Oktaedern, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man die wäßrige Lösung, so geht ihre violette Farbe in Grün über, und beim Verdunsten erhält man eine amorphe grüne Masse. Nach längerem Stehen geht jedoch die Farbe der grünen wäßrigen Lösung wieder in Violett über. Es existiert daher das Chromisulfat in zwei verschiedenen Modifikationen.

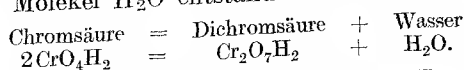
Löst man berechnete Mengen Chromisulfat und Kaliumsulfat in Wasser und läßt kristallisieren, so erhält man dunkelviolette Kristalle von

Chromalaun, $(\text{SO}_4)_2\text{CrK} + 12 \text{H}_2\text{O}$. (Über die Konstitution dieser Verbindung s. Alaune, S. 236.)

Der Chromalaun löst sich bei 15° in der siebenfachen Menge Wasser auf. Bei 75° wird die Lösung grün, nimmt aber beim Erkalten allmählich wieder eine violette Färbung an. Er dient als Beize in der Färberei, ferner zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi, und wird endlich in großem Maßstabe in Verbindung mit Blauholzabkochungen zur Bereitung der billigen blavioletten Schreibtinten verwendet.

Säuren des Chrms.

Die dem Chromsäureanhydrid oder Chromtrioxyd, CrO_3 , entsprechende Chromsäure, CrO_4H_2 , ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennen wir gut charakterisierte Salze, welche sich von ihr ableiten. Außerdem gibt es noch Salze der gleichfalls in freiem Zustande nicht bekannten Dichromsäure oder Pyrochromsäure, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$, welche man sich theoretisch durch Zusammentreten von 2 Molekeln Chromsäure unter Abspaltung von 1 Molekel H_2O entstanden denken kann.

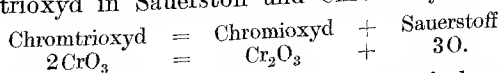


Ihre Konstitution läßt sich durch nachstehende Formel ausdrücken:



Die beiden Säuren entsprechen der Schwefelsäure, SO_4H_2 , und der Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$.

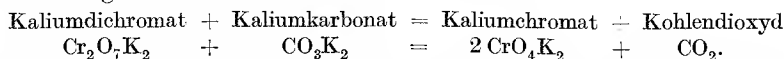
Chromtrioxyd, CrO_3 , Chromsäureanhydrid, *Acidum chromicum*, Chromsäure, wird durch Versetzen einer gesättigten Kaliumdichromatlösung mit dem anderthalbfachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Nach dem Erkalten der Mischung kristallisiert das Chromtrioxyd in Form dunkelbraunroter Nadeln aus, welche mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen und durch Absaugen auf porösen Tonplatten möglichst schnell getrocknet werden. Sie sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, die Lösungen reagieren stark sauer. Beim Erhitzen zerfällt das Chromtrioxyd in Sauerstoff und Chromioxyd:



Reines Chromsäureanhydrid ist nicht hygroskopisch; wenn es dagegen Schwefelsäure enthält, ist es an der Luft sehr leicht zerfließlich. Konzentrierte Lösungen von Chromsäure wirken stark ätzend.

Prüfung. Die wäßrige, einprozentige, mit Salzsäure versetzte Lösung von Chromsäure soll durch Baryumnitrat nicht verändert werden (Schwefelsäure). Der nach dem Glühen von 0,2 g Chromsäure verbleibende Rückstand soll an Wasser nichts abgeben. (Bei Gegenwart von Alkalisalzen wird das mit dem Rückstand geschüttelte Wasser gelb gefärbt, weil beim Glühen nur das Chromtrioxyd, nicht aber die Alkalisalze der Chromsäure zerlegt werden.)

Kaliumchromat, CrO_4K_2 , *Kalium chromicum flavum*, gelbes chromsaures Kalium. Zur Darstellung wird eine Kaliumdichromatlösung mit so viel Kaliumkarbonat oder Ätzkali versetzt, daß die Lösung eine zitronengelbe Farbe annimmt.



Beim Verdunsten hinterbleiben undurchsichtige, gelbe, rhombische Kristalle von der Zusammensetzung CrO_4K_2 . Diese sind in Wasser leicht, in Alkohol aber nicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch; durch Zusatz von Säuren nimmt sie eine rote Färbung an infolge von Bildung des dichromsauren Salzes. — In der Analyse dient das Kaliumchromat als Indikator bei der maßanalytischen Bestimmung des Silbers und des Chlors (s. Maßanalyse).

Natriumchromat, CrO_4Na_2 , chromsaures Natrium, wird dem Kaliumchromat analog dargestellt. Es kristallisiert mit $10\text{H}_2\text{O}$, ist sehr zerfließlich und leicht löslich.

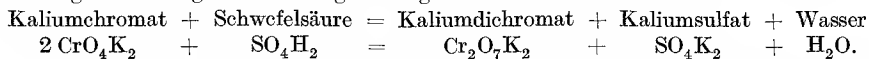
Silberchromat, CrO_4Ag_2 , entsteht durch Umsetzen von Silbernitrat mit neutralem Kaliumchromat als roter Niederschlag, der in Salpetersäure und auch in Ammoniak leicht löslich ist. Auf der Bildung dieser roten Verbindung beruht die Anwendung des Kaliumchromats als Indikator bei der Silbertitrierung (s. Maßanalyse).

Bleichromat, CrO_4Pb , chromsaures Blei, entsteht durch Umsetzung löslicher Bleisalze mit chromsauren Salzen als schön gelber Niederschlag. In Essigsäure ist es unlöslich; löslich dagegen in Salpetersäure und in Natron- oder Kalilauge. Unter dem Namen „Chromgelb“ findet es als Malerfarbe und in der Zündholzindustrie ausgedehnte Verwendung.

Baryumchromat, CrO_4Ba , chromsaures Baryum, wird durch Fällen von löslichen Baryumsalzen mit chromsauren Salzen erhalten. Es ist ein hellgelber, in stark verdünnten Säuren und in Alkalien unlöslicher Niederschlag. Es wird durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt unter Bildung von Baryumsulfat, bezw. Baryumchlorid oder Baryumnitrat. Technische Verwendung findet das Baryumchromat namentlich in der Zündholzindustrie.

Kaliumdichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, *Kalium dichromicum*, Kaliumbichromat, pyrochromsaures Kalium, rotes chromsaures Kalium.

Zur Darstellung wird eine Mischung von feingepulvertem Chromeisenstein mit Salpeter und Pottasche längere Zeit bis zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelze, welche unlösliches Eisenoxyd und leicht lösliches Kaliumchromat enthält, wird ausgelaugt, und die gelbe Lösung mit der nötigen Menge Schwefelsäure versetzt.



Durch den Säurezusatz geht die Farbe der gelben Lösung in Rot über, und beim Eindampfen werden rote Kristalle der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ erhalten.

Das Kaliumdichromat bildet tief gelbrote Kristalle, die beim Erhitzen, ohne sich zu zersetzen, zu einer braunen Masse zusammenschmelzen. Es

ist in der 10fachen Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Sie nimmt, mit Salzsäure angesäuert, beim Erwärmen mit etwas Alkohol eine dunkelgrüne Farbe an (Reduktion zu Chromchlorid). Leitet man in die wäßrige Lösung des Salzes Schwefelwasserstoff, so färbt sich die Flüssigkeit grün infolge Bildung von Chromalaun (Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure, Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd).

Das Kaliumdichromat wurde früher als das saure Salz der Chromsäure angesehen und daher *saures chromsaures Kalium* genannt. Es ist aber trotz seiner sauren Reaktion, als das *neutrale* Salz der Dichromsäure $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ anzusehen, da es keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff mehr besitzt.

Durch Einwirkung von Alkalien wird es in gelbes Chromat übergeführt.

Die Reaktionen des Dichromates sind im allgemeinen dieselben wie die des gelben Kaliumchromates.

Prüfung. Die mit Salpetersäure stark angesäuerte wäßrige Lösung (1:100) soll weder durch Baryumnitrat (Sulfate) noch durch Silbernitrat (Chloride) verändert, noch soll die mit Ammoniak versetzte wäßrige Lösung durch Ammoniumoxalat getrübt werden (Calciumsalze).

Technisch wird das Kaliumdichromat verwendet zur Fällung von galvanischen Elementen (*Grenets* Tauchbatterie), ferner wird es in ausgedehntem Maßstabe benützt in der Zeugdruckerei und Färberei; bei der Teerfarb-fabrikation und bei der Darstellung von vielen chemischen Produkten. In allen Fällen wird es in Anwendung gezogen wegen seiner Eigenschaft, in saurer Lösung oxydierend zu wirken. Setzt man es einer Lösung von Leim zu, so wird dieser in Wasser unlöslich, wenn er nach dem Trocknen dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. (Leimen von Pergamentpapier, Gelatinedruckverfahren.)

Reaktionen auf Chromoxydverbindungen.

Durch Ammoniak wird ein graugrüner Niederschlag von Chromhydroxyd erzeugt. — Beim Schmelzen mit Soda und Salpeter werden sie in chromsaure Salze übergeführt; die Schmelze ist gelb gefärbt. Nach dem Ansäuern der letzteren mit Essigsäure bringt Bleiacetat einen gelben Niederschlag von Bleichromat, CrO_4Pb , hervor.

Reaktionen auf Chromsäureverbindungen.

Silbernitrat erzeugt in neutralen Lösungen rotes Silberchromat, CrO_4Ag_2 , das in Salpetersäure und auch in Ammoniak löslich ist. — Bleinitrat gibt einen gelben Niederschlag von Bleichromat, CrO_4Pb , der in Essigsäure unlöslich, in Salpetersäure und in ätzenden Alkalien löslich ist. — Baryumchlorid bewirkt die Bildung von gelbem unlöslichen Baryumchromat, CrO_4Ba . — Durch Reduktionsmittel werden

alle Verbindungen der Chromsäure in sauren Lösungen in die entsprechenden Chromoxydverbindungen übergeführt und geben dann auch deren Reaktionen.

Kobalt.

Cobaltum. Co = 59,0.

Das Kobalt findet sich in der Natur hauptsächlich als *Speiskobalt*, CoAs_2 , und als *Kobaltglanz*, CoS_2 . CoAs_2 , meist von Nickel begleitet.

Das metallische Kobalt wird durch Reduktion des Kobaltoxyduls mit Kohle im Wasserstoffstrome, auch nach dem Thermitverfahren (s. S. 233) erhalten. Es ist fast silberweiß, mit einem Stich ins Rötliche, und besitzt großen Glanz und außerordentliche Härte. Sein spezifisches Gewicht ist etwa 8,5. Es wird vom Magneten angezogen, aber schwächer als Eisen. Gegen Luft, Wasser und verdünnte Säuren ist es ziemlich beständig, nur von Salpetersäure wird es leicht zu salpetersaurem Kobaltoxydul gelöst.

Das Kobalt ist in seinen Verbindungen zweiwertig und dreiwertig. Die Verbindungen des zweiwertigen Kobalts, die *Kobalto-* oder *Kobaltoxydulverbindungen*, sind am beständigsten. Sie sind in wasserhaltigem Zustande durchweg pfirsichrot, in wasserfreiem Zustande blau gefärbt.

Kobaltoxyd, CoO , *Kobaltoxydul*, wird durch Glühen von Kobaltohydroxyd bei Luftabschluß als ein grünliches Pulver erhalten. Es hat die wertvolle Eigenschaft, Glasflüsse schön blau zu färben, und findet aus diesem Grunde ausgedehnte Verwendung als blaue Schmelzfarbe für Glas und Porzellan. Die in der Analyse zur Beobachtung der Flammenfärbungen gebrauchten Kobaltgläser verdanken ihre blaue Färbung gleichfalls dem Kobaltoxyd.

Kobaltohydroxyd, Co(OH)_2 , *Kobalthydroxydul*, wird aus heißen Kobaltsalzlösungen durch Alkalien als roter Niederschlag erhalten. In Säuren ist es leicht löslich.

Kobaltchlorid, CoCl_2 , *Kobaltchlorür*, wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten und kristallisiert mit $6\text{H}_2\text{O}$ in pfirsichroten Prismen. In wasserfreiem Zustande ist es blau.

Lösungen dieses Salzes finden gelegentlich als *sympathetische Tinte* Verwendung. Schreibt man nämlich mit einer dünnen Auflösung des Kobaltchlorides auf Papier, so sind die Schriftzüge fast unsichtbar, durch bloßes Erwärmen aber treten sie in blauer Farbe hervor und verschwinden allmählich wieder unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit. — Die sogenannten *Barometerblumen* und *Wetterbilder* sind gleichfalls mit diesem Salze imprägniert. In trockener Luft nehmen sie blaue Färbung an, die bei zunehmender Feuchtigkeit wieder in Bläßrosa übergeht.

Kobaltosulfid, CoS , *Schwefelkobalt*, fällt als schwarzes Pulver durch Versetzen von Kobaltsalzlösungen mit Schwefelalkalien (Schwefelammonium) aus. Es ist in verdünnter Salzsäure unlöslich.

Kobaltonitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$, *Cobaltum nitricum oxydulatum*, salpetersaures *Kobaltoxydul*, ist das am meisten gebrauchte Kobaltsalz. Es wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in verdünnter Salpetersäure erhalten und kristallisiert aus Wasser mit $6\text{H}_2\text{O}$ in pfirsichroten Prismen. Es wird gleichfalls zu sympathetischen Tinten und namentlich in der Lötrohranalyse benützt.

Eine Verbindung des dreiwertigen Kobalts ist das

Kobaltinitrit-Kaliumnitrit, $(\text{NO}_2)_3\text{Co} \cdot 3\text{NO}_2\text{K}$, *Salpetrigsaures Kobaltoxydkalium*. Dasselbe scheidet sich als gelbes, schweres Kristallpulver ab, wenn man zu einer mit Essigsäure stark angesäuerten Kobaltsalzlösung eine konzentrierte Kaliumnitritlösung zusetzt. Es wird alsdann das Kobaltosalz zunächst oxydiert, in

Kobaltnitrit übergeführt, welches sich mit dem Kaliumnitrit zu dem Doppelsalz verbindet. Es dient zur analytischen Unterscheidung des Kobalts vom Nickel.

Reaktionen auf Kobaltverbindungen.

Auf Zusatz von Kaliumhydroxyd geben Kobaltsalzlösungen in der Kälte einen blauen Niederschlag von basischen Kobaltsalzen, der beim Erhitzen in rotes Kobalthydroxydul übergeht. Durch Ammoniak wird zunächst Kobaltohydroxyd gefällt, welches im Überschuß des Ammoniaks mit pfirsichroter bis blauer Farbe löslich ist. — Kaliumnitrit fällt aus stark essigsauen Lösungen gelbes salpetrigsaures Kobaltoxydkalium, $(\text{NO}_2)_3\text{Co} \cdot 3\text{NO}_2\text{K}$. — Die Phosphorsalzperle wird von allen Kobaltverbindungen intensiv blau gefärbt. — Schwefelammonium bringt einen schwarzen Niederschlag von Kobaltosulfid, CoS , hervor, der in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, sich aber in konzentrierter Salzsäure und in Königswasser löst.

Nickel.

Niccolum. $\text{Ni} = 58,7$.

In gediegenen Zustände findet es sich nur in Meteorsteinen, in Verbindung mit anderen Elementen kommt es vor, und zwar immer von Kobalt begleitet, im Kupfernickel, NiAs , und im Nickelglanz, $\text{NiS}_2 \cdot \text{NiAs}_2$. — Fundorte der Nickelerze sind namentlich der Harz, das Erzgebirge, Schlesien, Thüringen, Steiermark, Schweden, Kanada und Neukaledonien.

Die metallurgische Abscheidung des Nickelmetalles ist ein sehr komplizierter Prozeß, dessen Erläuterung hier zu weit führen würde. In reinem Zustande erhält man es durch starkes Glühen von Nickeloxalat im Wasserstoffstrom, ferner erhält man es durch elektrolytische Scheidung der Nickelsalze.

Das Nickel ist ein grauweißes Metall und besitzt magnetische Eigenschaften, aber in schwächerem Maße als das Eisen. Sein spezifisches Gewicht schwankt je nach der Bearbeitung zwischen 8,8 und 9,1. In den Handel kommt es in würfelförmigen Stücken, die stets geringe Mengen von Kupfer, Eisen, Wismut enthalten. — An der Luft bleibt es unverändert, und dieser Umstand, sowie die hohe Politurfähigkeit des Nickels haben die ausgedehnte technische Verwendung desselben veranlaßt. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, leicht dagegen löst es sich in Salpetersäure.

Gegossenes Nickel ist brüchig und nicht dehnbar. Durch einen Zusatz von $\frac{1}{3}$ Proz. Magnesium wird dieser Übelstand beseitigt und man erhält ein walzbares und schmiedbares Metall, welches sich auch mit Eisen zusammenschweißen läßt. — In großem Maßstabe werden gegenwärtig nickelplattierte Eisenbleche in der Weise dargestellt, daß Blöcke von Stahl oder Eisen auf einer Seite oder beiderseitig mit dicken Nickelblechen zusammengeschweißt und dann noch glühend ausgewalzt werden. Vermöge seiner Dehnbarkeit wird das Nickel selbst auf den feinsten Blechen als gleichmäßiger, mechanisch nicht zu trennender Überzug über das Eisen verteilt.

Verwendung findet das Nickel auch als Münzmetall. Die deutschen Reichsmünzen bestehen aus einer Legierung von 25 Proz. Nickel und 75 Proz. Kupfer. Neusilber besteht aus 50 Proz. Kupfer, 25 Proz. Nickel und 25 Proz. Zink.

Zur Vernickelung auf galvanischem Wege dient ein Bad von Nickelammoniumsulfat.

In seinen Verbindungen ist das Nickel zweiwertig und dreiwertig. Am beständigsten sind die Verbindungen des zweiwertigen Nickels, die *Niccolo-* oder *Nickeloxydulverbindungen*.

Niccolooxyd, NiO , *Nickeloxydul*, wird als graugrünes, in Säuren leicht lösliches Pulver durch Erhitzen von *Niccolokarbonat* bei Luftabschluß erhalten. Durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome wird es zu Metall reduziert.

Niccolioxyd, Ni_2O_3 , *Nickeloxyd*, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von *Nicconitrat* als schwarzes Pulver. Bei stärkerem Glühen geht es unter Sauerstoffabgabe in *Niccolooxyd* über.

Niccolohydroxyd, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, *Nickelhydroxydul*, wird als apfelgrüner Niederschlag durch Alkalien aus Nickelsalzlösungen gefällt. Durch Glühen geht es in *Nickeloxydul* über.

Niccolochlorid, NiCl_2 , *Nickelchlorür*, wird durch Auflösen von Nickel in Königswasser erhalten. Es kristallisiert aus der wäßrigen Lösung mit 6 Molekeln H_2O in Form grüner monokliner Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. In wasserfreiem Zustande ist das Salz gelb.

Niccolosulfid, NiS , *Schwefelnickel*, wird durch Schwefelammonium aus Nickelsalzlösungen in Form eines schwarzen Niederschlags gefällt, der in verdünnter Salzsäure unlöslich ist. In gelbem Schwefelammonium lösen sich geringe Mengen dieser Verbindung auf und erteilen der Lösung eine braune Färbung.

Niccolosulfat, SO_4Ni , *Nickeloxydulsulfat*, wird durch Auflösen von *Niccolooxyd* in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert es mit 7 Molekeln H_2O in grünen rhombischen Prismen. Es ist mit Magnesiumsulfat isomorph.

Niccoloammoniumsulfat, $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, *Niccolo-Ammonium sulfuricum*, wird durch Zusammenkristallisieren von *Niccolosulfat* mit Ammoniumsulfat dargestellt. Es ist die dem *Mohrschen Salz* entsprechende Nickelverbindung. Verwendung findet es namentlich zu galvanischen Nickelbädern.

Nicconitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, *Nickeloxydulnitrat*, entsteht durch Lösen von Nickel oder *Niccolooxyd* in Salpetersäure. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert es mit 6 Molekeln H_2O in smaragdgrünen, leicht löslichen und zerfließlichen Prismen, bei vorsichtigem Erhitzen geht es in *Niccolioxyd*, Ni_2O_3 , über, welches durch stärkeres Glühen in Sauerstoff und *Niccolooxyd* zerfällt.

Reaktionen auf Nickelverbindungen.

Kaliumhydroxyd bringt in Nickelsalzlösungen einen apfelgrünen Niederschlag von *Niccolohydroxyd*, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, hervor, der in Ammoniak leicht löslich ist. — Schwefelammonium fällt schwarzes, in verdünnter Salzsäure unlösliches *Niccolosulfid*, NiS . — Die *Phosphorsalzsäure* wird gelb gefärbt, die Färbung ist auch nach dem Erkalten beständig.

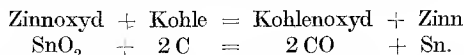
Zinn.

Stannum. $\text{Sn} = 119,0$.

Das Zinn kommt in der Natur hauptsächlich als *Zinnstein*, SnO_2 , vor; Hauptfundorte sind in Europa das Erzgebirge und besonders Cornwallis, ferner Malakka, Banka, Biliton, Australien und Peru.

Zinnreiche Erze können direkt verhüttet werden, zinnarme werden zunächst gemahlen und geschlämmt. Bei dieser letzten Operation gelingt es, das Zinndioxyd auf

Grund seines spezifischen Gewichtes von anderen Oxyden zum größten Teile zu trennen. Das auf diese Weise angereicherte Erz wird, um Eisen, Kupfer und Wismut der Hauptsache nach zu entfernen, mit Salzsäure ausgezogen und schließlich unter Zusatz von Kohle in Schachtöfen reduziert.



Das erhaltene rohe oder Werkzinn ist stets noch mit anderen Metallen verunreinigt und wird, um es von diesen zu trennen, langsam zum Schmelzen gebracht. Das leicht schmelzbare Zinn fließt ab, während eine schwer schmelzbare, die verunreinigenden Metalle (Kupfer, Eisen, Arsen) enthaltende Legierung zurückbleibt.

Das reinste im Handel vorkommende Zinn ist das von B a n k a, M a l a k k a und B i l i t o n.

Das Zinn ist von fast silberweißer Farbe, mit einem Stich ins Bläuliche, und besitzt starken Metallglanz. Es hat ein kristallinisches Gefüge; das beim Biegen eines nicht gehämmerten (d. i. gegossenen) Zinnstabes entstehende, Z i n n g e s c h r e i genannte Geräusch rührt davon her, daß die einzelnen Kristalle sich aneinander reiben. Das kristallinische Gefüge läßt sich auch sehr schön durch Anätzen mit Säuren (Salzsäure) zeigen; ein so behandeltes Zinn heißt „m o i r i e r t“.

Das Zinn hat das spezifische Gewicht 7,3 und ist nächst dem Blei das weichste unter den Schwermetallen. Es ist außerdem leicht schmelzbar (bei 232°) und läßt sich zu dünnen Blättchen auswalzen (Zinnfolie oder S t a n n i o l).

Bei starker Kälte erleidet das Zinn eine eigentümliche Veränderung. Es zerfällt dann zu einem grauen Pulver. Sehr langsam geht diese Veränderung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur (unter + 18°) vor sich, wenn man das kompakte Zinn mit einer Spur des pulverförmigen in Berührung bringt. Zuweilen beginnt die Umwandlung auch von selbst. Auf diese Weise sind schon öfters Gegenstände aus Zinn, z. B. ganze Kirchenorgeln der langsamen Zerstörung anheimgefallen. Da die geringste Spur des pulverförmigen Zinns genügt, um den Anstoß zu der langsamen Umwandlung zu geben, so ist die Erscheinung sozusagen ansteckend und man hat sie auch als „Zinnpest“ bezeichnet. Durch Umschmelzen läßt sich das pulverförmige Zinn wieder in gewöhnliches Zinn zurückverwandeln. Die Umwandlung des kompakten Zinns in das pulverförmige ist eine ganz ähnliche Erscheinung wie der Übergang von prismatischem Schwefel in monoklinen (s. S. 66).

Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Zinn an der Luft unverändert und ist auch gegen chemische Einflüsse ziemlich widerstandsfähig. Dieser Umstand bedingt seine Anwendung zum Verzinnen von kupfernen und eisernen Kochgefäßen, ferner zum Verzinnen von Eisenblech und Draht, aus dem gleichen Grunde dient das Stanniol zum Verpacken von Konsumartikeln, z. B. Schokolade, Tee, Tabak, Käse u. a. Außerdem wird die Zinnfolie noch in Verbindung mit Quecksilber als Spiegelbelag benützt.

Verzinnungen dürfen nicht mehr als 1 Proz. Blei enthalten, ebenso darf Stanniol, welches zum Verpacken von Nahrungs- und Genußmitteln dient, nicht mehr als 1 Proz. Blei enthalten. — Eß-, Trink- und Kochgeschirre dürfen

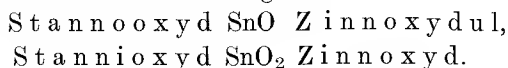
nicht aus Legierungen hergestellt oder damit gelötet sein, welche in 100 T. mehr als 10 T. Blei enthalten. Reichsgesetz vom 25. Juni 1887.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Zinn zu Stannioxyd, SnO_2 , in Salzsäure löst es sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür oder Stannochlorid.



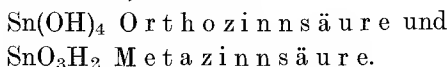
Kalte verdünnte Salpetersäure löst das Zinn sehr langsam auf zu Stannonitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Sn}$. Konzentrierte heiße Salpetersäure oxydiert das Zinn zu weißer Metazinnsäure, SnO_3H_2 , die in Salpetersäure unlöslich ist.

In seinen Verbindungen ist das Zinn zweiwertig und vierwertig. Mit Sauerstoff gibt es zwei Verbindungen:



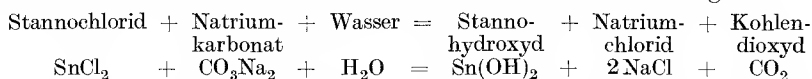
Dem ersteren entspricht das

Stannohydroxyd $\text{Sn}(\text{OH})_2$ Zinnhydroxydul, während sich vom Stannioxyd verschiedene Hydrate ableiten, die als Zinnsäuren bezeichnet werden, nämlich



Stannooxyd, SnO , Zinnoxydul, entsteht beim Erhitzen des Stannohydroxydes im Kohlensäurestrom; es ist ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu Stannioxyd, SnO_2 , verbrennt.

Stannohydroxyd, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, Zinnoxydulhydrat, entsteht durch Versetzen einer Stannochloridlösung mit kohlensaurem Alkali und scheidet sich unter Entweichen von Kohlensäure als weißer Niederschlag ab.



Durch Erhitzen bei Luftabschluß (oder im CO_2 -Strom) geht es über in Stannooxyd, SnO , beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Stannioxyd, SnO_2 . — In ätzenden Alkalien (KOH , NaOH) ist es löslich, dagegen unlöslich in Ammoniak.

Stannioxyd, SnO_2 , *Stannum oxydatum*, *Cinis Jovis*, Zinn-dioxyd, Zinnsäureanhydrid, kommt in der Natur als Zinnstein vor. Künstlich wird es als amorphes weißes oder gelbliches Pulver durch Erhitzen von Zinn (daher der Name Zinnasche) oder durch Glühen der Zinnsäuren (s. diese) an der Luft erhalten. In Säuren ist es unlöslich, dagegen löst es sich in heißer Kali- oder Natronlauge und wird beim Schmelzen mit festem Kalium- oder Natriumhydroxyd (KOH oder NaOH) in lösliche Salze (Stannate) verwandelt.

Das Stannioxyd ist so gut wie unerschmelzbar, es wird von Glasflüssen

aufgenommen und macht dieselben undurchsichtig. Aus diesem Grunde dient es zur Darstellung von Milchglas und Emailen. Das Email der emailierten eisernen Kochgeschirre enthält meistens Stannioxyd. — Es findet außerdem Verwendung als Schleif- und Poliermittel, z. B. zum Polieren von Marmor und Glas.

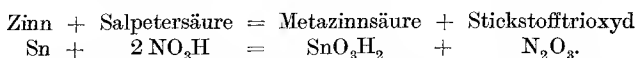
Zinnsäuren.

Das normale Hydrat des Stannioxydes, welchem die Formel $\text{Sn}(\text{OH})_4$ zukommen würde, ist wenig bekannt; besser kennt man eine wasserärmere Verbindung von der Zusammensetzung SnO_3H_2 und zwar in zwei Modifikationen: als Zinnsäure und als Metazinnsäure.

a) Gewöhnliche (oder α -) Zinnsäure, SnO_3H_2 . Diese fällt beim Versetzen von Stannichloridlösung mit Ammoniak als weißer gallertartiger Niederschlag aus, der vielleicht anfangs die Zusammensetzung $\text{Sn}(\text{OH})_4$ besitzt, aber allmählich durch Wasserabspaltung in SnO_3H_2 übergeht. In Wasser ist derselbe etwas löslich, leicht löslich in Salzsäure oder Salpetersäure und auch in ätzenden Alkalien (KOH , NaOH), mit welchen gut kristallisierende zinnsaure Salze oder Stannate entstehen, z. B. SnO_3Na_2 .

Beim Glühen zerfällt die Zinnsäure in Wasser und Stannioxyd.

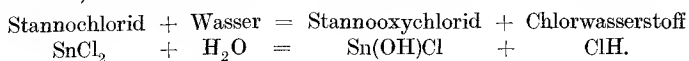
b) Metazinnsäure, SnO_3H_2 , entsteht aus der gewöhnlichen Zinnsäure durch Trocknen, oder wenn dieselbe längere Zeit unter Wasser aufbewahrt wurde, oder durch Behandeln von Zinn mit starker, heißer Salpetersäure.



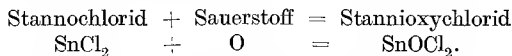
Sie stellt ein amorphes, weißes Pulver dar, welches in Wasser, sowie in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist und auch von ätzenden Alkalien viel schwieriger gelöst wird als die gewöhnliche Zinnsäure. Die Salze der Metazinnsäure kristallisieren entweder schwierig oder gar nicht. Beim starken Glühen gibt sie gleichfalls Stannioxyd, SnO_2 .

Von den Salzen der Zinnsäuren ist das wichtigste das Natriumstannat oder Zinnsäure-Natrium, $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, welches unter dem Namen Präpariersalz Verwendung als Beize in der Färberei findet.

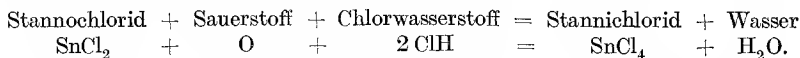
Stannochlorid, SnCl_2 , *Stannum chloratum*, Zinnchlorür, wird durch Auflösen von metallischem Zinn in heißer konzentrierter Salzsäure erhalten. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert es mit 2 Molekeln H_2O in kleinen Nadeln oder großen Kristallen, die an der Luft leicht zu einer weißgelben Salzmasse zerfließen. In wenig Wasser löst es sich unverändert auf; durch Zusatz von viel Wasser aber wird es ähnlich wie die entsprechenden Wismut- und Antimonverbindungen in unlösliches basisches Salz (Stannoxychlorid) verwandelt.



Das Stannoehlorid nimmt sowohl in fester Form wie in Lösung leicht Sauerstoff auf, indem es dabei in Stannioxychlorid, SnOCl_2 , übergeht:



Geht diese Reaktion bei Anwesenheit von freier Salzsäure vor sich, so wird Stannichlorid, SnCl_4 , gebildet.



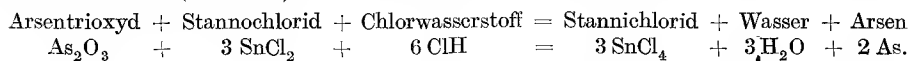
Aus diesem Grunde ist das Stannoehlorid ein sehr wirksames und in der Analyse geschätztes Reduktionsmittel. Es reduziert Säuren des Arsens zu metallischem Arsen, Merkurverbindungen zu Merкуроverbindungen, ja bis zu metallischem Quecksilber, Silbersalze zu metallischem Silber, Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, die höheren Oxyde des Mangans zu Manganoxydulverbindungen, Cuprerverbindungen zu Cuproverbindungen u. s. w.

In der Technik findet es unter dem Namen Zinnsalz namentlich in der Färberei Anwendung als Beizmittel, so z. B. zum Rotfärben mit Cochenille, ferner in der Türkischrotfärberei.

Wegen seiner Neigung, sich zu oxydieren, muß dieses Präparat in nicht zu großen, gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Die entsprechenden Brom- und Jodderivate SnBr_2 und SnJ_2 sind gleichfalls bekannt, entbehren aber für uns der Wichtigkeit.

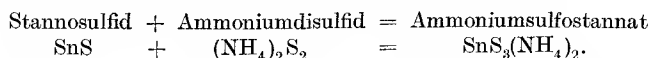
Solutio Stanni chlorati, Zinnchlorürlösung, Bettendorffsches Reagens. Ein Brei von 5 T. kristallisiertem Zinnchlorür und 1 T. Salzsäure wird durch Einleiten von Salzsäuregas gesättigt, bezw. in Lösung gebracht. Spezifisches Gewicht der Lösung 1,900. Es dient als Reagens auf Arsenverbindungen, welche es zu rotbraunem Arsen reduziert (s. S. 114).



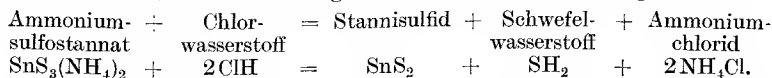
Stannichlorid, SnCl_4 , Zinnchlorid, Zinntetrachlorid, wird durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Zinn oder auf Stannoehlorid erhalten. In wasserfreiem Zustande ist es eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit mit stark ätzenden Eigenschaften, welche begierig Feuchtigkeit anzieht und dadurch schließlich zu einer kristallinischen Masse, Zinnbutter genannt, $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, erstarrt. Mit einigen Metallchloriden (NaCl , KCl), auch mit Ammoniumchlorid, gibt das Stannichlorid gut kristallisierende Doppelsalze. Eins der wichtigsten ist das in der Färberei als Beizmittel viel gebrauchte Pinksalz, $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$, Stanni-Ammoniumchlorid, das durch Kristallisieren berechneter Mengen Stannichlorid und Ammoniumchlorid erhalten wird.

Die entsprechenden Brom- und Jodderivate SnBr_4 und SnJ_4 sind bekannt, aber für uns unwichtig.

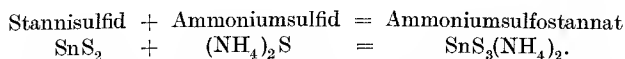
Stannosulfid, SnS , **Zinnsulfür**, **Einfach-Schwefelzinn**, entsteht durch Fällen einer sauren Stannosalzlösung (Stannochlorid) durch Schwefelwasserstoff. Es ist ein amorpher brauner Niederschlag, der in konzentrierter Salzsäure löslich ist. In farblosem Schwefelammonium, NH_4SH und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ist es unlöslich, es löst sich dagegen leicht auf in gelbem oder mehrfachem Schwefelammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, unter Bildung des Ammoniumsalzes der Sulfozinnsäure, $\text{SnS}_3(\text{NH}_4)_2$.



Aus der Lösung wird durch verdünnte Säuren nicht mehr das braune Stannosulfid, SnS , sondern das gelbe Stannisulfid, SnS_2 , gefällt.



Stannisulfid, SnS_2 , **Zinnsulfid**, **Zweifach-Schwefelzinn**, gelbes Schwefelzinn, wird durch Fällen einer sauren Stannisalzlösung (Pinksalz) mit Schwefelwasserstoff als amorphes gelbes Pulver erhalten, welches in starker Salzsäure löslich ist. Von dem braunen Stannosulfid SnS unterscheidet es sich dadurch, daß es sowohl in einfachen als auch in mehrfachen Schwefelalkalien unter Bildung von sulfozinnsauren Salzen löslich ist.



Außer der amorphen Modifikation ist noch kristallisiertes Stannisulfid unter dem Namen **Musivgold** (*Aurum musivum*) bekannt. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen eines gepulverten Amalgams aus 12 T. Zinn und 6 T. Quecksilber mit 7 T. Schwefel und 3–6 T. Ammoniumchlorid in einem Sublimierkolben. Zunächst entweicht Ammoniumchlorid, alsdann sublimiert Merkurisulfid (Zinnober), und im Kolben bleibt das Musivgold zurück. Dasselbe bildet glänzende Schuppen von goldartigem Aussehen. Von der amorphen Modifikation unterscheidet es sich durch die Unlöslichkeit in Salpetersäure und in Salzsäure, verhält sich aber im übrigen chemisch der ersteren analog. Früher wurde es vielfach zur „**unechten Vergoldung**“ von Holz etc. benutzt, gegenwärtig ist es durch die Bronzepulver fast vollständig verdrängt.

Reaktionen auf Zinnverbindungen.

Alle Zinnverbindungen geben bei der Reduktion vor dem Lötrohr auf Kohle ein weißes, dehnbares Metallkorn. — In der Oxydationsflamme geben sie einen weißen, nicht flüchtigen Beschlag (SnO_2).

Die **Stannoverbindungen** werden in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als braunes Stannosulfid, SnS , gefällt, welches in konzentrierter Salzsäure und auch in gelbem Schwefelammonium löslich ist. — Sie sind

ferner energische Reduktionsmittel, reduzieren z. B. Silber- und Quecksilbersalze zu den betreffenden Metallen.

Die Stanniverbindungen werden in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als gelbes Stannisulfid, SnS_2 , gefällt, welches in konzentrierter Salzsäure und auch in Schwefelammonium löslich ist. Sie haben keine reduzierenden Eigenschaften.

Platin.

Platinum. Pt = 194,8.

Das Platin kommt mit den ihm verwandten Metallen: Palladium, Rhodium, Rhutenium, Osmium und Iridium in gediegenem Zustande im Platinerz vor, das im angeschwemmten Lande und im Flußsand im Ural, in kleiner Menge auch in Kolumbia, Peru, Brasilien, Kalifornien gefunden wird. Außer den genannten Metallen enthält das Platinerz stets noch Gold, Kupfer und Eisen.

Die Verarbeitung der Erze geschieht in den sogenannten Platinschmelzen — in Deutschland zu Hanau — in der Weise, daß die Erze zunächst mit kaltem verdünntem Königswasser behandelt werden, wodurch Gold, Kupfer und Eisen in Lösung gehen. Der Rückstand wird in konzentriertem heißem Königswasser gelöst und mit Salzsäure mehrere Male eingedampft. Die so erhaltenen Chloride werden in Wasser gelöst und mit Ammoniumchlorid versetzt. Es entsteht die unlösliche Verbindung Ammoniumchlorid-Platinchlorid oder Platinsalmiak, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, mit geringen Mengen der entsprechenden Iridiumverbindung, während die Chloride der übrigen Metalle gelöst bleiben. Beim Glühen des Platinsalmiaks hinterbleibt metallisches Platin als sogenannter Platinschwamm. Derselbe wird rotglühend unter starkem Drucke gepreßt und dann entweder wiederholt ausgeschmiedet oder im Kalktiegel mittels des Knallgasgebläses geschmolzen.

Das Platin ist ein weißes Metall, sein spezifisches Gewicht ist = 21,4. Es ist in reinem Zustande ziemlich weich, sehr zähe und geschmeidig und läßt sich zu dünnem Draht ausziehen und zu dünnem Blech auswalzen. In hell rotglühendem Zustande ist es schmiedbar und schweißbar, wird aber selbst durch Weißglut noch nicht zum Schmelzen gebracht. Es schmilzt erst bei etwa 1780°, eine Temperatur, die durch das Knallgasgebläse oder im elektrischen Flammbogen erreicht werden kann.

Iridiumhaltiges Platin ist hart und spröde, daher für die Herstellung chemischer Geräte, welche biegsam sein sollen, nicht zu empfehlen.

An der Luft ist das Platin bei jeder Temperatur beständig; von Säuren wird es nicht angegriffen, dagegen wird es von Königswasser und solchen Flüssigkeiten, welche Chlor entwickeln, gelöst. Ebenso wird es von ätzenden Alkalien, namentlich in der Rotglut, stark angegriffen; man benützt daher zum Schmelzen von Ätzkali und Ätznatron silberne Geräte.

Die große Beständigkeit des Platins gegen chemische Einflüsse, der Umstand, daß es hohen Temperaturen ohne jeden Nachteil ausgesetzt werden kann, haben dasselbe zu einem wertvollen Material für chemische Gerätschaften gemacht. Schalen, Tiegel, Spatel, Retorten von Platin sind gegenwärtig unentbehrliche Ausstattungsgegenstände jedes chemischen Labora-

toriums. In den Schwefelsäurefabriken geschieht das Eindampfen der Kammerensäure gleichfalls in großen Platinkesseln. — Wer jedoch seine Platingerätschaften schonen will, hat nachstehende Winke zu beherzigen:

Viele Schwermetalle, wie Quecksilber, Silber, Blei, Wismut, Zinn, Zink, Cadmium, bilden mit Platin leicht schmelzbare Legierungen. Ferner verbinden sich mit Platin direkt Schwefel, Phosphor, Arsen. Gemische von Kieselsäure und Kohle greifen Platin stark an unter Bildung von brüchigem Silicium- und Kohlenstoffplatin. Durch Kohlenstoffaufnahme wird Platin rau und spröde unter Bildung von Kohlenstoffplatin: es darf daher nicht in rußender (leuchtender) Flamme erhitzt werden. — Daß es vor Königswasser und Chlor entwickelnden Flüssigkeiten und vor ätzenden Alkalien behütet werden muß, ergibt sich aus dem Vorhergehenden von selbst. — Um Platingerätschaften zu reinigen, scheuert man sie mit Seesand blank, unter Umständen erhitzt man auch vorher in ihnen saures Kaliumsulfat bis zur hellen Rotglut.

Fein verteiltes Platin kennt man in zwei Formen: als Platinmohr und als Platinschwamm. Ersteres wird erhalten durch Reduktion einer Platinchloridlösung durch Zink; es bildet ein lockeres, schwarzes Pulver. Letzteres resultiert beim Glühen von Platinsalmiak als eine graue, schwammartige Masse. Beide Modifikationen haben die Eigenschaft, Gase — namentlich Sauerstoff — in großen Mengen an ihrer Oberfläche zu verdichten, wodurch die Reaktionsfähigkeit dieser Körper bedeutend gesteigert wird. Am bekanntesten ist die Anwendung des Platinschwammes bei der Döbereinerschen Zündmaschine.

Der in der Schwefelsäurefabrikation benützte platinirte Asbest wird erhalten, indem man Asbest mit Platinchlorid tränkt und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome glüht.

In seinen Verbindungen ist das Platin zweiwertig und vierwertig.

Mit Chlor vereinigt es sich zu Platinchlorür, PtCl_2 , und Platinchlorid, PtCl_4 .

Beide Verbindungen haben für uns keine Bedeutung. Der Körper, den wir gewöhnlich als Platinchlorid bezeichnen, ist nicht die Verbindung PtCl_4 , sondern

Platinchlorwasserstoff, PtCl_6H_2 , eine Verbindung von PtCl_4 mit Chlorwasserstoff, $\text{PtCl}_4 + 2\text{ClH} = \text{PtCl}_6\text{H}_2$. Diese Verbindung bildet sich beim Auflösen von Platin in Königswasser. Man dampft die Lösung zur Vertreibung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure ein und erhält so eine gelbrote kristallinische, zerfließliche Masse, das „Platinchlorid“ des Handels. Der Platinchlorwasserstoff ist eine zweibasische Säure. Beide Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar.

Das Kaliumsalz, ferner das Ammoniumsalz dieser Säure sind in Wasser sehr schwer löslich, in Weingeist unlöslich, während das Natriumsalz leicht löslich ist.

Von Wichtigkeit ist auch, daß diese Säure mit den meisten Alkaloiden Salze bildet, deren allgemeine Formel $\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{Alk}_2$ lautet, wobei unter Alk.

eine einsäurige Base zu verstehen ist. Platinchlorwasserstoff dient zur quantitativen Bestimmung von Kalium.

Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , fällt aus neutralen oder salzsauren Lösungen von Kaliumchlorid durch Zusatz von Platinchlorwasserstoff als kristallinischer, gelber Niederschlag. Es ist unlöslich in Alkohol oder in Äther, löslich in heißem Wasser und kristallisiert aus dieser Lösung in Oktaedern. Beim Glühen zerfällt es in Platin, Chlor und Kaliumchlorid.

Ammoniumplatinchlorid, $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$, fällt aus Lösungen von Ammoniumchlorid durch Zusatz von Platinchlorwasserstoff als kristallinischer, gelber Niederschlag. Es ist unlöslich in Alkohol und in Äther, löslich in heißem Wasser und kristallisiert aus dieser Lösung in Oktaedern. Beim Glühen zerfällt es in Platin, Chlor und Ammoniumchlorid: $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2 = \text{Pt} + 4\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Als Glührückstand hinterbleibt reines Platin (Platinschwamm).

Natriumplatinchlorid, PtCl_6Na_2 , entsteht durch Zusammenbringen der Lösungen von Natriumchlorid und Platinchlorwasserstoff. Es ist löslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser.

Radium.

Radium. $\text{Ra} = 225$.

Von *Becquerel* wurde 1896 beobachtet, daß Uranverbindungen unsichtbare Strahlen aussenden, die durch schwarzes Papier hindurch auf eine photographische Platte einwirken. Die Ursache dieser Uranstrahlen oder *Becquerelstrahlen* ist das von Frau *Curie* in Paris 1898 entdeckte *Radium* (radius = Strahl), ein Element, das in den Uranverbindungen in außerordentlich geringer Menge enthalten ist und dem die Eigenschaft der *Radioaktivität*, d. h. das Vermögen, die erwähnten Strahlen auszusenden, in außerordentlich hohem Maße zukommt.

Radiumverbindungen sind besonders in dem Uranpecherz (Pechblende), das in Joachimstal in Böhmen gefunden wird, enthalten. Zur Gewinnung von Radium dienen die Rückstände, die bei der Verarbeitung der Uranerze auf Uranverbindungen verbleiben. Das Radium wird aus den Rückständen der Pechblende mit dem darin enthaltenen Baryum in Form der Sulfate zusammen abgeschieden, und nachdem die Sulfate in die Bromide übergeführt sind, wird durch häufiges Umkristallisieren (bis zu 100mal) das Radiumbromid von dem Baryumbromid getrennt. 10 000 kg Uranerzrückstände liefern etwa 2 g reines Radiumbromid. Das Radiumbromid und auch die übrigen Salze des Radiums sind den entsprechenden Verbindungen des Baryums sehr ähnlich. Die nichtleuchtende Flamme wird durch Radiumsalze rot gefärbt.

Das Radium ozonisiert die Luft und macht sie dadurch zu einem Leiter der Elektrizität. Die geringste Spur Radium entlädt infolgedessen ein geladenes Elektroskop und kann dadurch nachgewiesen werden. Radiumsalze (das Radium wird fast ausschließlich als Radiumbromid angewandt) zersetzen Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff. Sie entwickeln ein selbstleuchtendes Gas, die sogenannte *Emanation*. Andere Stoffe werden in der Nähe von Radium vorübergehend radioaktiv. Glas wird durch die Wirkung der Radiumstrahlen häufig violett gefärbt. Kochsalz färbt sich in der Nähe von Radiumbromid in kurzer Zeit braun. Zinksulfid leuchtet in der Nähe von Radiumbromid auf. Die Radiumstrahlen durchdringen feste Stoffe, selbst Metalle. Hält man ein Röhrchen oder eine Hartgummikapsel, die Radiumbromid enthält, bei geschlossenen Augen an die Schläfen oder selbst an den Hinterkopf, so bemerkt man in den Augen eine Lichterscheinung. Auf die Haut übt Radium eine zerstörende Wirkung aus. In der Tasche

getragene Radiumpräparate erzeugen am Körper Brandwunden ähnliche Entzündungen und nach längerer Zeit tiefgehende Zerstörungen.

Die Strahlen, die das Radium aussendet, sind nicht einheitlicher Natur, sondern es lassen sich dreierlei verschiedene Arten, α -, β - und γ -Strahlen, unterscheiden. Die α -Strahlen können nur eine 0,1 mm dicke Aluminiumplatte durchdringen, auch eine 7 cm dicke Luftschicht absorbiert sie vollständig. Die β -Strahlen zeigen eine viel stärkere Durchdringungsfähigkeit, die am stärksten bei den γ -Strahlen ist. Letztere durchdringen noch 7 cm dicke Bleiplatten und 19 cm dicke Eisenplatten. Die α - und β -Strahlen werden durch einen Magneten abgelenkt. Dabei erscheinen die α -Strahlen wie ein positiv, die β -Strahlen wie ein negativ geladener Stoff. Die γ -Strahlen werden durch den Magneten nicht beeinflusst.

Sehr geringe Spuren von Radium hat man neuerdings in vielen Mineralquellen nachgewiesen, und man neigt dazu, die Heilwirkung der Mineralquellen zum Teil auch diesen Spuren von Radium (und anderer radioaktiven Stoffe) zuzuschreiben. Neuerdings finden auch künstliche Radiumwässer arzneiliche Anwendung. Man stellt diese her, indem man Wasser oder Salzlösungen einige Zeit dem Einflusse der Emanation von Radiumbromid aussetzt.

Außer Radium gibt es noch eine Anzahl anderer radioaktiver Stoffe, z. B. das Aktinium, das Radiothor, das Emanium u. a., die aber erst wenig erforscht sind.

A n h a n g.

Zustand der Salze in wäßrigen Lösungen. Ionentheorie.

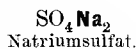
Eine wichtige Gruppe chemischer Verbindungen bilden die Salze. Sie entstehen praktisch durch Sättigen von Säuren mit Basen und umgekehrt. Die Auffassungen über das innere Wesen der Salze (auch der Säuren und Basen) haben im Verlaufe eines Jahrhunderts mancherlei Wandlungen erfahren, die in neuerer Zeit zu der Annahme der sogenannten „Ionentheorie“ führten.

Die dualistische (elektrochemische) Theorie von *Berzelius*. Nach der früheren dualistischen oder elektrochemischen Theorie von *Berzelius* wurden die Salze aufgefaßt als bestehend aus einem elektropositiven Bestandteil, der „Base“, und einem elektronegativen Bestandteil, dem „Säureanhydrid“. — Beispielsweise faßte man das Natriumsulfat, Na_2SO_4 , auf als bestehend aus dem elektropositiven Bestandteil Natriumoxyd, Na_2O , und dem elektronegativen Bestandteil Schwefelsäure (anhydrid), SO_3 . Deshalb schrieb man dieser Auffassung gemäß die Formel des Natriumsulfats, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, und nannte das Salz „schwefelsaures Natriumoxyd“.

Diese Auffassung hatte sich seit etwa 1818 Geltung verschafft, weil chemische Arbeiten damals vielfach mit Hilfe der Elektrizität ausgeführt wurden, und weil man beobachtet hatte, daß bei der Elektrolyse von Salzen tatsächlich Verbindungen basischer und saurer Natur auftreten. — So erhält man bei der Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfat einerseits Natriumhydroxyd, anderseits Schwefelsäure.

Die Substitutionstheorie. Die vorerwähnte dualistische Theorie war aber nicht im stande, alle Tatsachen hinreichend zu erklären. — Zudem hatte die organische Chemie seit etwa 1850 ihre Hauptfolge nicht auf elektrochemischem Gebiete, sondern durch Substitution von Elementaratomen durch andersgeartete errungen. Es konnte nicht ausbleiben, daß die „Substitutionslehre“ auch auf die Erklärung anorganischer Vorgänge übertragen und dadurch der tatsächlich bestehende, in der Natur der Elemente begründete Gegensatz zwischen elektropositiven und elektronegativen Bestandteilen der Verbindungen mehr in den Hintergrund der Betrachtung gedrängt wurde.

Man definierte die Säuren als: „Wasserstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoff leicht gegen Metallatome ausgetauscht (substituiert) werden kann“ (s. S. 21). Die Salze stellte man sich vor als entstanden aus den Säuren durch Ersetzung (Substitution) der vertretbaren Wasserstoffatome durch Metallatome (s. S. 23). — Das Natriumsulfat z. B. dachte man sich entstanden aus der Schwefelsäure dadurch, daß die Wasserstoffatome der letzteren durch Natriumatome ersetzt wurden:



Die Ionentheorie. Auch die Substitutionstheorie ist nicht im stande, alle bis jetzt beobachteten Tatsachen genügend zu erklären. Zudem wurden die chemischen Prozesse in der Neuzeit intensiver denn je unter Anwendung elektrischer Hilfsmittel studiert.

Die „Ionentheorie“ knüpft an die alte oben besprochene *Berzelius*sche Theorie an. Sie sagt folgendes: Alle Salze sind „Elektrolyte“, d. h. sie leiten in wäßrigen Lösungen den elektrischen Strom, indem sie gleichzeitig durch denselben zerlegt werden. Die Spaltprodukte der Salze, welche, wie wir später sehen werden, schon in der wäßrigen, noch nicht vom elektrischen Strome durchflossenen Lösung vorhanden sind, werden „Ionen“ genannt. Geht der elektrische Strom durch eine wäßrige Salzlösung hindurch, so werden die positiv-elektrischen Spaltprodukte (Ionen) am negativen Pol, die negativ-elektrischen Spaltprodukte aber am positiven Pol abgeschieden. —

Aber diese Ionen sind nicht identisch mit den elektropositiven und elektronegativen Bestandteilen der Salze von *Berzelius*. — Dieser Forscher hat damals nur die in die Augen fallenden, größeren Erscheinungen wahrgenommen, der innere Mechanismus der Vorgänge ist von ihm noch nicht beobachtet worden.

Das Natriumsulfat, Na_2SO_4 , zerfällt, wenn seine Lösung vom elektrischen Strom durchflossen wird, nicht in Natriumoxyd und Schwefelsäure, sondern zunächst in die Ionen Na_2 und SO_4 , die mit dem elektrischen Strom zur Kathode (negativen Pol) bzw. Anode (positiven Pol) wandern. — Das Ion SO_4 zerfällt im Momente der Entladung an der Anode in Schwefelsäureanhydrid, SO_3 , + Sauerstoff, und das erstere löst sich in dem vorhandenen Wasser zu Schwefelsäure, H_2SO_4 . — Das Natrium-Ion Na_2 aber zerfällt bei seiner Entladung an der Kathode, d. h. seinem Übergang in metallisches Natrium sofort das Wasser unter Entwicklung von freiem Wasserstoff und Bildung von Natriumhydroxyd, NaOH . Hierdurch erklärt es sich, daß der größeren Betrachtung sich nur die sekundären elektrischen Spaltprodukte des Natriumsulfats, nämlich Natriumoxyd und Schwefelsäure, darstellen, während tatsächlich als primäre Spaltprodukte die Ionen Na_2 und SO_4 auftreten.

Solange diese Spaltprodukte sich also noch in der wäßrigen Lösung befinden, sind sie als elektrisch geladen anzusehen, d. h. das Ion Natrium ist Natriummetall, welches positiv elektrisch geladen ist, also Natrium + positive Elektrizität, das Ion SO_4 ist negativ elektrisch geladen, d. h. SO_4 + negative Elektrizität. Gelangen bei der Elektrolyse die Ionen an den Polen (Elektroden) zur Abscheidung, so haben sie zugleich ihre elektrischen Ladungen an die Elektroden abgegeben, sind nun wieder unelektrisch geworden und können nicht mehr als Ionen bezeichnet werden. Ebenso verschwinden, wenn die Salze aus ihrer Lösung, etwa durch Eindampfen, abgeschieden werden, die Ionen, die entgegengesetzten elektrischen Ladungen werden neutralisiert, und das resultierende Salz ist nun elektrisch neutral.

Wollen wir das Wesen der Ionen als elektrisch geladene Spaltprodukte eines Elektrolyten zum Ausdruck bringen, so bezeichnen wir die positiv geladenen Ionen mit Punkten*), die negativ geladenen Ionen mit Strichen und schreiben demnach das Natriumsulfat als $\text{Na}_2 \cdots \text{SO}_4''$ und bestehend aus $\text{Na}_2 \cdots + \text{SO}_4''$.

Die Zusammensetzung der Salze würde also für deren von der Ionentheorie angenommenen Zustand in wäßrigen Lösungen in der Schreibweise dieser Theorie sich folgendermaßen darstellen:

| | | |
|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Na} \cdot \text{Cl}'$ | $\text{K}_2 \cdots (\text{SO}_4)''$ | $\text{Na} \cdot \text{NO}_3'$ |
| $\text{K} \cdot \text{Cl}'$ | $\text{Na}_2 \cdots (\text{SO}_4)''$ | $\text{Ba} \cdots (\text{NO}_3)_2''$ |
| $\text{Li} \cdot \text{Cl}'$ | $\text{Ca} \cdots (\text{SO}_4)''$ | $\text{Sb} \cdots (\text{NO}_3)_3'''$ |
| $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}'$ | $\text{Mg} \cdots (\text{SO}_4)''$ | $\text{Fe} \cdots (\text{NO}_3)'''$ |

Auch die Säuren und Basen müssen als zusammengesetzte (binäre) Verbindungen im Sinne der Ionentheorie aufgefaßt werden insofern, als auch diese Verbindungen bei der Elektrolyse in charakteristische Spaltprodukte (Ionen) zerfallen und in wäßriger Lösung in diese dissoziiert werden (s. weiter unten).

Die Säuren zerfallen bei der Elektrolyse nämlich in das allen Säuren gemeinsame positiv-elektrische Wasserstoff-Ion und in das für die verschiedenen Säuren verschiedene negativ-elektrische Säure-Ion. Im folgenden sind einige der wichtigsten Säuren in ionistischer Schreibweise wiedergegeben.

| | | |
|-------------------------------|------------------------------------|---|
| $\text{H} \cdot \text{Cl}'$ | $\text{H}_2 \cdots \text{SO}_4''$ | $\text{H}_3 \cdots \text{PO}_4'''$ |
| $\text{H} \cdot \text{NO}_3'$ | $\text{H}_2 \cdots \text{CrO}_4''$ | $\text{H}_4 \cdots (\text{FeCy}_6)''''$ |
| $\text{H} \cdot \text{Br}'$ | $\text{H}_2 \cdots \text{MnO}_4''$ | $\text{H}_2 \cdots (\text{PtCl}_6)''$ |
| $\text{H} \cdot \text{J}'$ | $\text{H}_2 \cdots \text{CO}_3''$ | |

Das Wasserstoff-Ion, das den charakteristischen Bestandteil der Säuren

*) Die Anzahl der Punkte und Striche richtet sich nach der Wertigkeit der betreffenden Ionen. Ein Punkt oder Strich entspricht der elektrischen Ladung eines einwertigen Elementes oder Radikals, z. B. $\text{Na} \cdot$, NO_3' , zwei Punkte oder Striche bedeuten die Ladung zweier einwertigen oder eines zweiwertigen Elements oder Radikals, z. B. $\text{Ca} \cdots$ oder SO_4'' u. s. w.

darstellt, bedingt auch die saure Reaktion derselben, d. h. jede wäßrige Lösung, welche freie H-Ionen enthält, reagiert sauer. Es lautet nunmehr die Definition der Säuren: „Säuren sind Verbindungen, welche Wasserstoff-Ionen abzuspalten vermögen.“

Ebenso haben auch die Basen sich im Sinne der Ionentheorie als (binär) zusammengesetzte Verbindungen erwiesen. Auch sie zerfallen bei der Elektrolyse in charakteristische Spaltprodukte (Ionen), nämlich in das positiv-elektrische Metall-Ion und das negativ-elektrische, allen Basen gemeinsame „Hydroxyl-Ion“. Wir schreiben demnach die wichtigsten Basen im Sinne der Ionentheorie wie folgt:



und definieren die Basen im Sinne der Ionentheorie „als Verbindungen, welche Hydroxyl-Ionen abzuscheiden vermögen“.

Das „Hydroxyl-Ion“ OH' bedingt die alkalische Reaktion der Basen, d. h. eine Flüssigkeit, welche freie OH' -Ionen enthält, reagiert alkalisch.

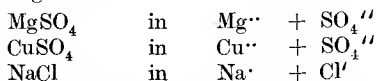
Die Definition der neutralen Salze im Sinne der Ionentheorie lautet: Salze sind ionenbildende Verbindungen (Elektrolyte), welche weder H-Ionen noch OH' -Ionen enthalten.

Die Ionen sind diejenigen Bestandteile der Säuren, Basen und Salze, welche bei den chemischen Reaktionen in Wirkung treten. Beispielsweise sind die Reaktionen der Schwefelsäure an das Ion SO_4'' , die Reaktionen der Salzsäure an das Ion Cl' , diejenigen des Kupfers an das Ion $\text{Cu} \cdots$, diejenigen des Zinks an das Ion $\text{Zn} \cdots$, diejenigen der Cyanwasserstoffsäure an das Ion CN' geknüpft. — Die Ferrocyanwasserstoffsäure gibt weder die Reaktionen des Eisens noch diejenigen der Cyanwasserstoffsäure, weil sie weder das Ion $\text{Fe} \cdots$ (oder Fe''') noch das Ion CN' , sondern das Ion $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ enthält, und dieses gibt eben die Reaktionen, welche uns als Reaktionen der Ferrocyanwasserstoffsäure bekannt sind.

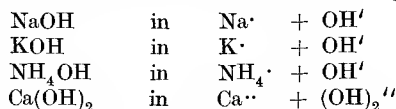
Zusammenfassung. Wir wissen, daß das Natriumsulfat die Formel Na_2SO_4 , die Schwefelsäure die Formel H_2SO_4 , das Natriumhydroxyd die Formel NaOH hat. Für die festen (d. h. nicht in Wasser gelösten) Verbindungen bleibt diese Annahme auch heute noch bestehen. Anders ist es, sobald diese Verbindungen in wäßrige Lösungen übergeführt werden.

Löst man nämlich die angegebenen Verbindungen in Wasser, so erfolgt (auch ohne daß durch die Flüssigkeiten ein elektrischer Strom geleitet wird) nach der Ionentheorie eine Spaltung (Dissoziation) in die elektrolytischen Spaltprodukte, die „Ionen“.

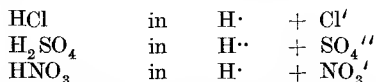
Löst man also Natriumsulfat, Na_2SO_4 , in Wasser, so wird dieses Salz mehr oder weniger in seine Ionen, d. h. in $\text{Na}_2 \cdots$ und SO_4'' gespalten oder dissoziiert. Die analoge Spaltung erleiden alle übrigen Salze:



In der nämlichen Weise werden die Basen bei ihrer Auflösung in ihre Ionen dissoziiert:



Auch die Säuren werden, wenn sie in Wasser gelöst werden, analog in ihre Ionen dissoziiert:



Aber die Ionen sind nicht bloß die Spaltprodukte der Säuren, Basen und Salze, sondern es sind die elektrisch geladenen Spaltprodukte dieser Verbindungen, d. h. das Ion $\text{Na}_2 \cdots$ ist Na_2 + positiv-elektrische Ladung, das Ion SO_4'' ist SO_4 + negativ-elektrische Ladung.

In dem Augenblick, in welchem bei der Elektrolyse die Ionen an den Polen (Elektroden) zur Abscheidung gelangen, verlieren sie ihre elektrische Ladung und hören auf Ionen zu sein, d. h. sie befinden sich nunmehr wieder im unelektrischen Zustande. — Werden die in einer Salzlösung gelösten Salze durch Eindampfen (oder andere Operationen) wieder in den festen (ungelösten) Zustand übergeführt, so vereinigen sich die entgegengesetzt geladenen Ionen, z. B. $\text{Na}_2^{++} + \text{SO}_4^{--}$, unter Neutralisation der beiden entgegengesetzten Elektrizitäten, und das Resultat ist festes, unelektrisches Na_2SO_4 . —

Wird dieses feste, unelektrische Na_2SO_4 wieder in Wasser gelöst, so erfolgt wiederum Trennung der entgegengesetzten Elektrizitäten, d. h. Dissoziation in die Ionen $\text{Na}^{++} + \text{SO}_4^{--}$ mit entgegengesetzter Elektrizität. Die zu dieser Dissoziation erforderliche Arbeit wird durch den Auflösungs Vorgang geleistet.

In einer wäßrigen Lösung aber unterliegen nicht immer alle Molekeln eines Elektrolyten der elektrolytischen Dissoziation. Lösen wir z. B. das Salz Na_2SO_4 in Wasser, so bleibt ein Teil desselben als undissoziiertes Na_2SO_4 in Lösung, ein anderer Teil wird zu Na_2^{++} und SO_4^{--} dissoziiert. Die Intensität der Dissoziation einer Verbindung (eines Elektrolyten) ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Verbindung, außerdem aber von dem Grade der Verdünnung. Je stärker die Verdünnung, desto größer ist auch die Dissoziation.

Die früher als „starke“ Säuren bezeichneten: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure sind in hinreichend verdünnter wäßriger Lösung sehr stark dissoziiert, die früher als „schwache“ Säuren bezeichneten: Essigsäure, Kohlensäure u. a. m. sind in gleicher Verdünnung erheblich schwächer dissoziiert.

Die vorstehenden Ausführungen treffen ausschließlich auf wäßrige Lösungen zu.

Organische Chemie

oder

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Unter organischen Verbindungen wurden früher diejenigen verstanden, welche ausschließlich durch den Lebensprozeß im tierischen und pflanzlichen Organismus gebildet wurden, also z. B. die Fette und Öle, Zucker, Stärke, Eiweißstoffe, eine Reihe von Säuren, wie Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Chinasäure, Benzoesäure, basische Verbindungen, wie die Alkaloide, z. B. Chinin, Morphin, Strychnin, ferner der Harnstoff als Produkt des tierischen Stoffwechsels u. a. m. — Da es lange Zeit nicht gelingen wollte, solche Verbindungen künstlich nachzubilden, so wurde angenommen, es sei dies überhaupt nicht möglich, es bildeten sich vielmehr diese Stoffe ausschließlich im tierischen und pflanzlichen Organismus, zu ihrem Entstehen sei die Mitwirkung der Lebenskraft, *vis vitalis*, unbedingt notwendig. Selbst als seit *Lavoisier* am Ende des achtzehnten Jahrhunderts der Beweis geführt war, daß als Endprodukt der Oxydation aller organischen Substanzen Kohlensäureanhydrid, CO_2 , auftrete, mithin bewiesen war, daß alle organischen Verbindungen als wesentlichen Bestandteil Kohlenstoff enthalten, hielt man an der Notwendigkeit der Mitwirkung der *vis vitalis* fest, und die Scheidung aller chemischen Verbindungen in anorganische und organische erfolgte damals aus den erwähnten theoretischen Gründen.

Diese Anschauung konnte natürlich nur so lange allgemeine Gültigkeit behalten, als es nicht gelang, organische Substanzen aus ihren elementaren Bestandteilen oder aus unorganischen Substanzen ohne Mitwirkung der Lebenskraft, also künstlich herzustellen; sie wurde bedenklich erschüttert und dann sehr bald verlassen durch die im Jahre 1828 von *Wöhler* bewirkte Synthese des Harnstoffs. Diese Verbindung, welche man vorher stets nur als Produkt des tierischen Stoffwechsels gekannt hatte, wurde von dem genannten Forscher durch Eindampfen einer Lösung von cyansaurem Ammonium erhalten, welches man schon damals aus seinen elementaren Bestandteilen darstellen konnte. Dieser bahnbrechenden Synthese folgten bald mehrere andere, z. B. diejenige der Essigsäure, und die Theorie von der Lebenskraft mußte den Tatsachen gegenüber als unhaltbar verlassen werden.

Trotzdem nun diese Synthesen gelungen waren, und obgleich man schon längst den Kohlenstoff als den wesentlichen Bestandteil aller organischen Verbindungen erkannt hatte, konnte man sich immer noch nicht entschließen, alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen dem Rahmen der organischen Chemie einzuverleiben; man sonderte vielmehr eine Reihe von Kohlenstoffverbindungen aus und zählte sie zu den anorganischen Verbindungen. So beispielsweise den Schwefelkohlenstoff, die Kohlensäure, weil diese schon lange Zeit als in sogenannten anorganischen Substanzen vorhanden bekannt waren. — Man hielt lange Zeit hartnäckig an der Ansicht fest, der Kohlenstoff in mineralischen Verbindungen, z. B. den natürlich vorkommenden Karbonaten, sei ein anderer als derjenige der organischen Verbindungen. Eine Wandlung trat erst ein, als *Berthelot* aus dem Kohlenstoff eines Minerals — des Witherits, CO_3Ba — eine Anzahl organischer Verbindungen dargestellt und deren Identität mit den auf anderem Wege erhaltenen Körpern gleicher Zusammensetzung nachgewiesen hatte. Seit dieser Zeit brach sich die Überzeugung Bahn, daß die Verbindungen des Kohlenstoffs den gleichen Gesetzen folgen, als diejenigen der anderen Elemente, und daß alle organischen Verbindungen als „Derivate des Kohlenstoffs“ aufzufassen seien. Damit war nun zugleich jeder theoretische Grund der Trennung der Chemie in einen anorganischen und einen organischen Teil fortgefallen, die organischen Verbindungen stellten sich sämtlich als Kohlenstoffverbindungen heraus, die organische Chemie erwies sich als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Aus rein praktischen Erwägungen hat man indes die Trennung noch beibehalten. Einerseits umfaßt das Gebiet der organischen Chemie schon jetzt eine so gewaltige Anzahl von Verbindungen (weit über 100 000), daß es namentlich vom pädagogischen Standpunkte aus vorteilhaft erscheint, dieselben gesondert abzuhandeln, andererseits aber ist die Zusammensetzung sehr vieler organischer Verbindungen eine kompliziertere als diejenige der meisten anorganischen. Aus diesem Grunde, und weil das Verständnis der Kohlenstoffverbindungen durch eine genaue Kenntnis der Verbindungen der übrigen Elemente entschieden gefördert wird, läßt man zweckmäßig dem Studium der Kohlenstoffverbindungen dasjenige der übrigen Elemente vorangehen.

Trotz der ungemein großen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen treffen wir in den meisten derselben doch nur eine relativ kleine Zahl von Elementen an. — Außer dem Kohlenstoff sind in natürlich vorkommenden organischen Verbindungen besonders Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, seltener Schwefel, Phosphor und einige Metalle, wie Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen, auch Jod findet sich zuweilen. Künstlich dargestellte organische Verbindungen können fast jedes Element enthalten, besonders

aber Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, und dann Schwefel und die Halogene.

Die Zusammensetzung einer Kohlenstoffverbindung oder organischen Verbindung wird durch die Elementaranalyse festgestellt. Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Kohlenstoff daran, daß der betreffende Körper bei seiner Verbrennung Kohlensäure liefert; durch Auffangen der letzteren in Kalilauge und Wägung kann der Kohlenstoff quantitativ bestimmt werden. — Wasserstoff wird nachgewiesen und bestimmt dadurch, daß man das bei seiner Verbrennung entstehende Wasser in Chlorcalciumröhren sammelt und wägt. Sauerstoff wird in der Regel aus der Differenz berechnet.

Stickstoff wird entweder in Ammoniak umgewandelt oder volumetrisch als freier Stickstoff aufgefangen. Die Halogene, Chlor, Brom, Jod, sowie Phosphor und Schwefel lassen sich in organischen Verbindungen in der Regel durch die gewöhnlichen Reagentien nicht direkt nachweisen; man zerstört die organischen Körper daher zunächst mit starker Salpetersäure und bestimmt sodann Schwefelsäure und Phosphorsäure nach den üblichen Methoden, Chlor, Brom und Jod, indem man gleich bei der Zerstörung mit Salpetersäure Silbernitrat hinzufügt.

Die Zerstörung der organischen Substanz durch Salpetersäure wird in zugeschmolzenen Glasröhren durch Erhitzen auf etwa 300° ausgeführt. Auch durch Erhitzen mit Soda und Salpeter oder mit Soda und Natriumsuperoxyd kann man den Schwefel in organischen Verbindungen in Schwefelsäure überführen, ebenso Phosphor in Phosphorsäure.

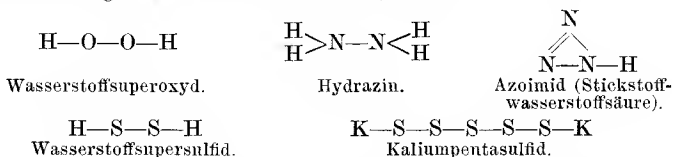
Durch die Analyse wird indes nur die prozentische Zusammensetzung eines Körpers, nicht die Formel desselben ermittelt.

So gibt es viele Verbindungen, welche die gleiche prozentische Zusammensetzung besitzen und dabei doch grundverschieden voneinander sind, z. B. Formaldehyd CH_2O , Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Milchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ und Traubenzucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, welche alle 40 Proz. Kohlenstoff, 6,67 Proz. Wasserstoff und 53,33 Proz. Sauerstoff enthalten, ferner Acetylen C_2H_2 und Benzol C_6H_6 , welche beide 92,31 Proz. Kohlenstoff und 7,69 Proz. Wasserstoff enthalten. Die Feststellung der Formel einer Verbindung erfordert neben der Kenntnis der prozentischen Zusammensetzung ein eingehendes Studium ihrer Umwandlungsprodukte, neben welchem sich als ein sehr wichtiges und brauchbares Hilfsmittel die Bestimmung der Dampfdichte erwiesen hat. Ferner dienen zu diesem Zwecke die Bestimmung der Siedepunkterhöhung und der Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Lösungen der zu untersuchenden Körper.

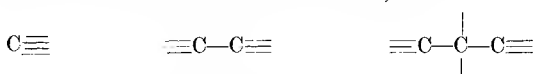
Die Erörterung dieser außerordentlich interessanten Fragen muß als außerhalb des Rahmens dieses Buches liegend betrachtet werden; wir müssen uns daher begnügen, darauf hingedeutet zu haben und auf ein näheres Eingehen verzichten.

Die ungemein große Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen, deren Zahl weit größer ist als die der Verbindungen aller übrigen Elemente zusammengenommen, ist darauf zurückzuführen, daß den vierwertigen Atomen des Kohlenstoffs in viel höherem Grade als anderen Elementaratomen die Eigenschaft zukommt, sich miteinander zu verbinden oder zu „verketteten“.

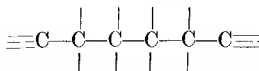
Wir hatten schon bei einigen anderen mehrwertigen Elementen gesehen, daß ihre Atome sich nicht nur mit den Atomen anderer Elemente verbinden können, sondern sich mit einem Teil ihrer Valenzen untereinander verbinden und die übrigbleibenden Valenzen zur Bindung fremder Atome benützen, z. B.:



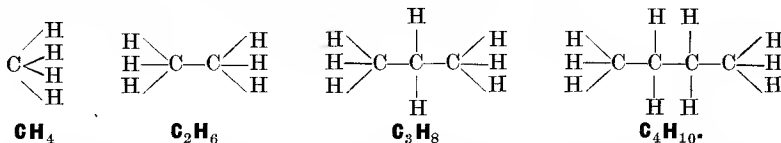
Beim Kohlenstoff ist dies nun in noch viel höherem Grade der Fall. Nicht bloß zwei C-Atome, sondern eine viel größere Anzahl derselben, theoretisch betrachtet sogar jede beliebige Anzahl, können ihre Valenzen teilweise gegenseitig binden und den Überschuß zur Bindung von anderen Elementaratomen benützen, z. B.



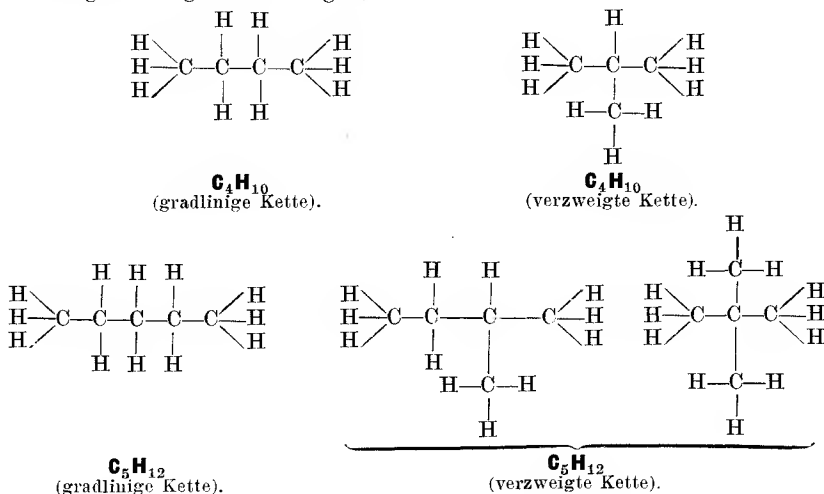
Wir erhalten auf diese Weise eine Kette oder ein Skelett von aneinandergefügt Kohlenstoffatomen, von denen jedes noch Valenzen besitzt, die zur Bindung anderer Atome dienen können. Die vorher angedeutete Reihe läßt sich beliebig fortsetzen, beispielsweise würde sich für ein Skelett mit 6 Kohlenstoffatomen nachstehende Gruppierung ergeben:



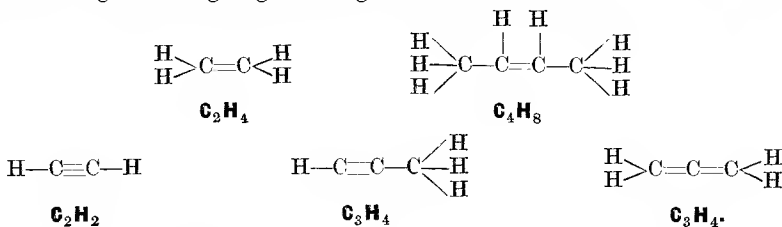
Sättigen wir nun die durch Striche angedeuteten freien Valenzen mit Atomen anderer Elemente, beispielsweise mit H-Atomen, so erhalten wir Kohlenstoffverbindungen, im vorliegenden Falle Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die man daher Kohlenwasserstoffe nennt. Z. B.:



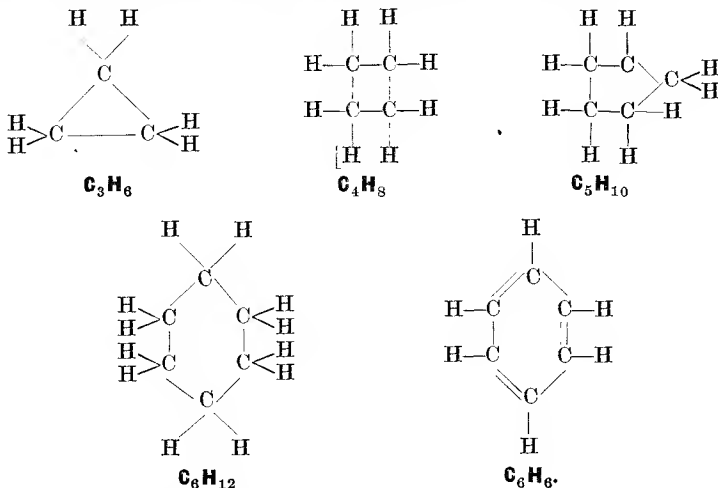
Die Kohlenstoffkette braucht aber die Kohlenstoffatome nicht in einer Linie zu enthalten, sondern sie kann auch verzweigt sein, wodurch sich wieder eine Vermehrung der Möglichkeiten ergibt, z. B.



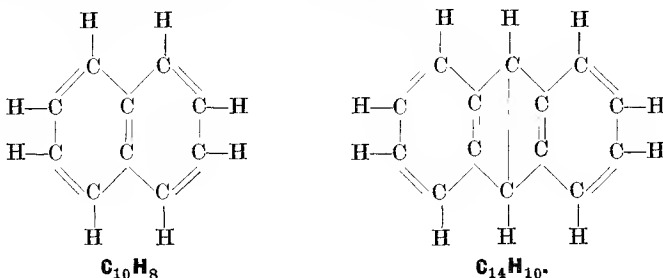
Die Kohlenstoffatome können sich ferner nicht nur mit je einer Valenz miteinander verbinden, sondern auch mit zwei oder drei, auch können in einer Kette verschiedenartige Bindungen gleichzeitig vorkommen, z. B.:



Die bis jetzt angeführten Beispiele zeigen alle eine offene Kohlenstoffkette. Die Kohlenstoffatome können sich aber auch zu geschlossenen Ketten zu Kohlenstoffringen miteinander verbinden, z. B.:



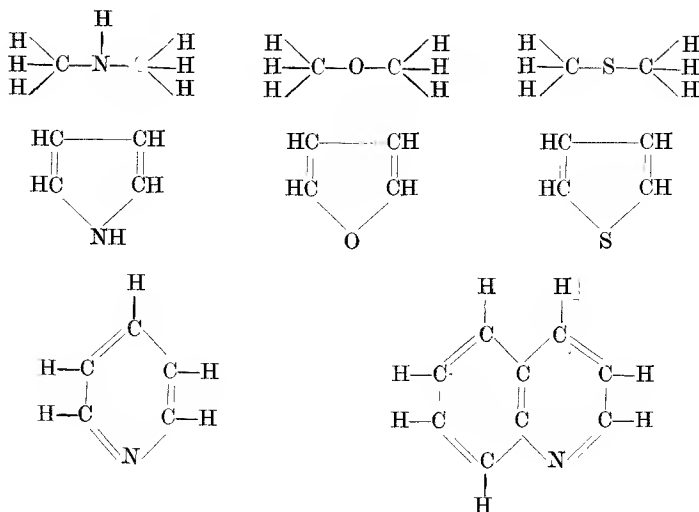
Auch mehrfache Ringsysteme sind möglich z. B.:



Mit den Ringsystemen können ferner wieder offene Ketten verbunden sein, einfache oder verzweigte.

Man sieht, daß auf diese Weise schon die Zahl der Verbindungen, welche nur Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten, eine außerordentlich große sein muß. Da nun in den Kohlenwasserstoffen die Wasserstoffatome durch alle möglichen Elemente und Atomgruppen in mannigfachster Abwechslung ersetzt werden können, so muß die Zahl der möglichen Verbindungen eine gewaltig große sein.

Es kommt nun aber noch hinzu, daß an der Bildung der offenen Ketten sowohl, wie der Ringsysteme auch andere mehrwertige Atome teilnehmen können, besonders Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, z. B.:



In einem Ringsystem können auch z. B. mehrere Stickstoffatome oder Stickstoff und Sauerstoff, oder Stickstoff und Schwefel zugleich auftreten. Es würde zu weit führen, für alle diese Möglichkeiten Beispiele anzuführen.

Auch in diesen Systemen können nun die Wasserstoffatome wieder durch andere Atome und Atomgruppen ersetzt sein und so ist es leicht einzusehen, daß die Zahl der Verbindungen des Kohlenstoffs eine schier unbegrenzte ist.

Einteilung der organischen Verbindungen.

Weit mehr als 100 000 verschiedene organische Verbindungen sind in der Literatur bereits registriert und genau beschrieben und die Zahl wächst noch jährlich um Tausende.

Der Anfänger wird sich nun jedenfalls die Frage vorlegen, wie ist es möglich, über eine so gewaltige Zahl von Verbindungen die Übersicht zu behalten?

Hierzu ist natürlich eine systematische Einteilung nötig.

Dieser Einteilung legen wir am zweckmäßigsten das Skelett zu Grunde, welches den einzelnen Verbindungen eigentümlich ist.

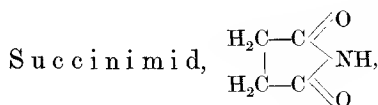
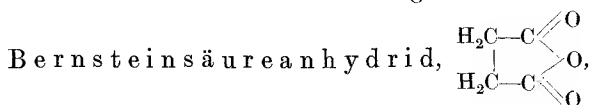
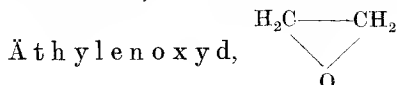
So können wir zunächst unterscheiden zwischen Verbindungen, deren Skelett eine offene Kette ist, und solchen, denen ein Ringsystem zu Grunde liegt. Die letzteren nennen wir *cyklische*, die ersteren *acyklische* Verbindungen. Unter den *cyklischen* Verbindungen können wir wieder unterscheiden, zwischen solchen, deren Ringsystem nur aus Kohlenstoffatomen besteht — *carbocyclische* Verbindungen — und solchen, welche in dem Ringe außer Kohlenstoff auch andere Atome enthalten — *heterocyclische* Verbindungen (*ἑτερος*, heteros, verschieden).

Bei den *acyklischen* Verbindungen machen wir keinen beson-

deren Unterschied, wenn an der Kettenbildung auch andere Atome als Kohlenstoff teilgenommen haben. Solche Verbindungen bilden nur kleine Unterabteilungen, die wir an passender Stelle in die große Klasse einreihen.

Durch die Einteilung in acyclische, carbocyclische und heterocyclische Verbindungen erhalten wir drei große Klassen von Verbindungen, aber diese Klassen können wir nicht immer scharf auseinanderhalten.

Viele Verbindungen z. B., welche ihrem Skelett nach zu den heterocyclischen gehören, schließen sich ihrer Bildung und ihren Eigenschaften nach so eng an einige acyclische Verbindungen an, daß es aus pädagogischen Rücksichten zweckmäßig erscheint, in solchen Fällen das System der Einteilung zu durchbrechen; solche Fälle sind z. B.:



ferner die Harnsäure und ihre Abkömmlinge, zu denen das Coffein, Theobromin und Theophyllin gehören. Diese Verbindungen und ähnliche sollen deshalb mit in der Klasse der acyclischen Verbindungen besprochen werden.

Die drei großen Klassen von Verbindungen müssen wir natürlich noch wieder weiter einteilen. Diese Einteilung ist bei den acyclischen und carbocyclischen Verbindungen verhältnismäßig einfach. Schwieriger ist die Einteilung der heterocyclischen Verbindungen, weil naturgemäß die Zahl der möglichen Skelette eine außerordentlich große ist. Da nun aber für uns nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von heterocyclischen Verbindungen in Frage kommt, können wir von dem System der Einteilung der heterocyclischen Verbindungen ganz absehen und uns auf die Besprechung einiger wichtiger Abteilungen dieser Klasse von Verbindungen beschränken. Heterocyclische Verbindungen sind besonders die Pyridin- und Chinolinderivate und viele von diesen sich ableitenden Alkaloide. Auch das Antipyrin z. B. gehört zu den heterocyclischen Verbindungen.

Die acyclischen Verbindungen lassen sich alle auf den einfachsten Kohlenwasserstoff, das Methan, CH_4 , zurückführen, wir nennen diese Klasse von organischen Verbindungen deshalb auch Methanderivate. Eine ältere Bezeichnung für die Methanderivate, die aber auch heute noch vielfach angewandt wird, ist: Verbindungen der Fettreihe oder aliphatische Verbindungen (vom griechischen $\alpha\lambda\epsilon\iota\varphi\alpha\varsigma$, aleifas,

Fett), weil nämlich die seit altersher bekannten Fette und fetten Öle zu diesen Verbindungen gehören.

Die carbocyklischen Verbindungen teilen wir wieder nach der Zahl der Kohlenstoffatome ein, die zu einem Ringe vereinigt sind, und nach der Anzahl der Ringe in einem Skelett. So sind kleine Unterabteilungen die Tri-, Tetra-, Penta- und Heptacarbocyklischen Verbindungen. Die größte Unterabteilung leitet sich von einer Verbindung mit einem sechsgliedrigen Kohlenstoffringe, dem Benzol, C_6H_6 , ab, und wir bezeichnen diese hexacarbocyklischen Verbindungen auch als Benzolderivate.

Eine weitere große Unterabteilung bilden Verbindungen, die sich von einem doppelten Kohlenstoffringe, dem Naphthalin, $C_{10}H_8$ ableiten und deshalb als Naphthalinderivate bezeichnet werden. Andere mehrfache Ringskelette liegen den Anthracen- und Phenanthrenderivaten zu Grunde.

Eine ältere Bezeichnung für die Derivate des Benzols, des Naphthalins, des Anthracens und des Phenanthrens ist die Bezeichnung „aromatische Verbindungen“, welche früher mehr als jetzt deshalb angewandt wurde, weil eine ganze Anzahl von Verbindungen, die zu diesen Unterabteilungen der carbocyklischen Verbindungen, gehören, sich durch starken Geruch auszeichnen, z. B. Phenol, Kresol, Thymol, Vanillin, Heliotropin, Naphthalin und viele andere.

Zu den carbocyklischen Verbindungen gehören ferner noch die sogenannten Terpene, die Bestandteile vieler ätherischer Öle bilden.

Außer den Verbindungen, die wir auf Grund ihrer Konstitution in die verschiedenen Klassen einteilen können, gibt es noch eine große Anzahl von Verbindungen, die wir vorläufig als „Verbindungen unbekannter Konstitution“ bezeichnen müssen. Hierzu gehörten bis vor nicht langer Zeit noch alle Alkaloide. Heute aber können wir eine ganze Anzahl der Alkaloide in unserem System dort einreihen, wo sie auf Grund ihrer Konstitution hingehören, da es in den letzten Jahrzehnten gelungen ist, ihre Konstitution aufzuklären. Unbekannte oder nur zum Teil aufgeklärte Konstitution besitzen aber außer der Mehrzahl der selteneren Alkaloide noch die sogenannten Bitterstoffe und Glycoside, ferner die Eiweißstoffe, Leimstoffe und die Fermente.

Alle diese Stoffe sollen im Anschluß an die Verbindungen bekannter Konstitution besprochen werden.

Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen.

Die organischen Verbindungen sind meist flüssige oder feste Körper. Bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind die niederen Kohlenwasser-

stoffe und einige wenige andere Verbindungen, z. B. Methylchlorid, Methyläther u. a.

Die flüssigen organischen Verbindungen sind häufig destillierbar, d. h. sie können in Dampfform übergeführt und wieder verdichtet werden. Die Temperatur, bei der die Verbindungen dampfförmig werden, der Siedepunkt, ist abhängig vom Luftdruck. Je höher der Luftdruck, desto höher der Siedepunkt. Bei gewöhnlichem Luftdruck erleiden viele Verbindungen beim Erhitzen eine Zersetzung, sie sind nicht unzersetzt destillierbar.

In vielen Fällen können solche Verbindungen unzersetzt destilliert werden, wenn man den Druck vermindert, Destillation unter vermindertem Druck oder „Vakuumdestillation“.

Feste organische Verbindungen sind meistens schmelzbar und in vielen Fällen auch destillierbar, entweder bei gewöhnlichem Luftdruck oder unter vermindertem Druck. Manche feste organische Verbindungen sind auch sublimierbar, d. h. sie gehen beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen in Dampfform über und verdichten sich bei der Abkühlung wieder zu festen Körpern.

Der Siedepunkt flüssiger und der Schmelzpunkt fester organischer Verbindungen sind in

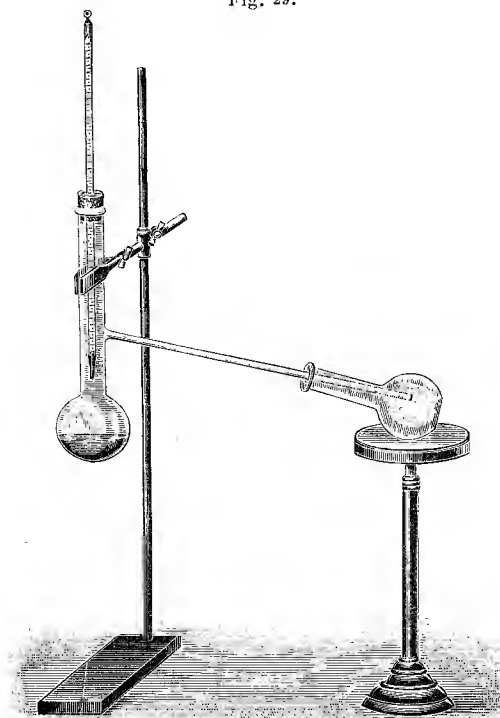
vielen Fällen außerordentlich wichtige Merkmale zur Erkennung und Prüfung auf Reinheit. Die Bestimmung des Siedepunktes und des Schmelzpunktes ist deshalb eine der wichtigsten Operationen in der organischen Chemie. Man macht von diesen Bestimmungen umso häufiger Gebrauch, weil sie mit den einfachsten Hilfsmitteln ausgeführt werden können. Auch das Arzneibuch schreibt bei einer ganzen Anzahl von Stoffen diese Bestimmungen vor.

Bestimmung des Siedepunktes.

Man benützt für diesen Zweck sogenannte Siedekolben, Rundkolben mit ziemlich langem Halse, an den seitlich ein schräg abwärts gerichtetes Rohr angeschmolzen ist (Fig. 29). In den Kolben von etwa 100—200 cem

Inhalt bringt man so viel Flüssigkeit, daß er etwa zur Hälfte angefüllt ist. Steht nur wenig Flüssigkeit zur Verfügung, so nimmt man entsprechend kleinere Kolben. Es empfiehlt sich aber, nicht weniger als etwa

Fig. 29.



10—20 ccm der Flüssigkeit anzuwenden. In dem Hals des Kolbens wird ein Thermometer mit einem durchbohrten Stopfen so befestigt, daß die Quecksilberkugel sich etwas unterhalb des an den Hals angeschmolzenen Rohres befindet. Das Thermometer darf die Wandung des Halses nicht berühren und muß sich möglichst in der Mitte desselben befinden. Mit dem seitlichen Rohr verbindet man nun, wenn man die Flüssigkeit wiedergewinnen will, einen Kühler, bei niedrig siedenden Flüssigkeiten einen Liebig'schen Kühler, bei höher (über 100°) siedenden ein einfaches Glasrohr von $1-1\frac{1}{2}$ cm Weite und $\frac{1}{2}-1$ m Länge. Will man die Flüssigkeit nicht vollständig wiedergewinnen, so legt man direkt vor das seitliche Rohr ein Kölbchen (Fig. 29). Man erhitzt dann den Siedekolben vorsichtig mit kleiner Flamme, bis die Flüssigkeit überdestilliert und liest die Temperatur ab. Liegen reine Verbindungen vor, so bleibt die Siedetemperatur konstant, bei Gemischen steigt sie allmählich höher bis zuletzt zum Siedepunkt des höchst siedenden Anteiles.

Bei genauen Bestimmungen erhitzt man den Siedekolben nicht direkt mit der Flamme, sondern in einem Wasserbad oder Paraffinbad.

Bei ganz genauen Bestimmungen soll sich die Quecksilbersäule bis zum Siedepunkt ganz im Dampf der Flüssigkeit befinden. Man erreicht dies mit abgekürzten Thermometern nach *Anschütz*, deren Skala nur etwa 50 Grade umfaßt, innerhalb derer der Siedepunkt liegt. Bei Anwendung gewöhnlicher Thermometer ist eine Berichtigung anzubringen, die für die Bestimmungen des Arzneibuches aber unberücksichtigt bleiben kann.

Bestimmung des Schmelzpunktes.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes müssen die Körper vollständig trocken sein. Hochschmelzende Körper kann man im Trockenschrank (nicht über 100°) trocknen, niedrigschmelzende im Exsikkator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium. Einige Zentigramm des Körpers werden dann auf einem Uhrglase mit einem Pistill oder auch mit dem Boden eines Reagenzglases fein zerrieben und eine sehr kleine Menge des Pulvers in ein enges Röhrchen, *Schmelzpunktröhrchen* (Fig. 30) gebracht. Diese Röhrchen kann man leicht selbst anfertigen, indem man ein 4—5 mm weites Glasrohr fein auszieht. Nach dem ersten Ausziehen erhitzt man das Rohr wieder kurz vor dem Anfang der Verjüngung und zieht wieder aus u. s. f. Man schneidet dann Röhrchen von etwa 6—8 cm Länge ab, die man am dünnen Ende zuschmilzt. Für die Bestimmung des Schmelzpunktes von Wachs und Fetten bleiben die Röhrchen offen.

Das Röhrchen soll mit der Substanz einige Millimeter hoch angefüllt sein. Man bringt die Substanz leicht in das Röhrchen, wenn man mit dem Ende desselben auf den Tisch klopft, noch leichter, wenn man das Röhrchen nach dem Einfüllen einer kleinen Menge des Pulvers in ein trockenes Reagenzglas bringt und nun kurze auf und ab gehende Schüttelbewegungen macht.

Wachs und Fette werden erst geschmolzen. (Einige Dezigramme auf einem Tiegeldeckel oder dergleichen.) Dann taucht man die Spitze des offenen Röhrchens eben in die Flüssigkeit ein und legt das Röhrchen (am besten 2 oder 3) 24 Stunden an einen kühlen Ort. Ist dann das Röhrchen zu weit gefüllt (mehr als 1 cm), so bricht man etwas von dem Röhrchen unten ab.

Das Röhrchen wird dann durch kleine, von einem Schlauch abgeschnittene Gummiringe oder durch dünnen Draht an einem Thermometer befestigt, so daß das untere Ende des Röhrchens mit der Quecksilberkugel in gleicher Höhe ist (Fig. 31). Das Thermometer wird an einem Stativ befestigt und in ein Becherglas getaucht, das die Heizflüssigkeit enthält: Wasser (bei Wachs und Fetten) oder *Paraffinum liquidum*. Konzentrierte Schwefelsäure läßt sich auch statt *Paraffinum liquidum* verwenden, ist aber wenig angenehm.

Man erhitzt nun das Becherglas mit einer kleinen Flamme bis etwa 10° unter dem

Fig. 30.



zu erwartenden Schmelzpunkt und dann langsam weiter, so daß nun die Temperatur in jeder Minute um 1° steigt. Die Heizflüssigkeit muß während des Erhitzens fortwährend

Fig. 33.

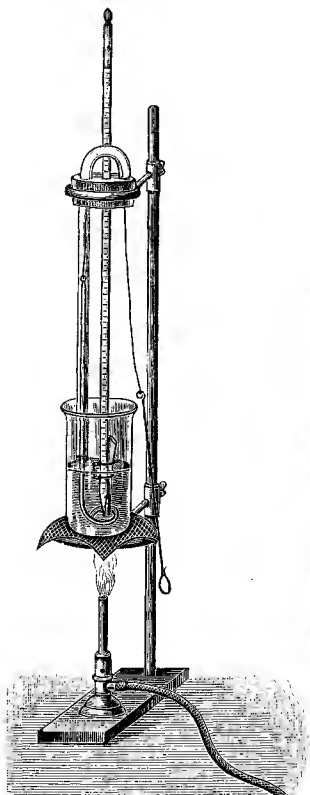


Fig. 32.



Fig. 31.



gerührt werden, wozu man einen passend gebogenen Glasstab verwendet (Fig. 32).

Bei Wachs und Fetten liest man die Temperatur ab, wenn das Wachs (oder Fett) in dem Röhrchen hochsteigt, bei anderen Körpern, wenn sie gerade eben klar geschmolzen sind. Manche Körper schmelzen unter Zersetzung, indem sie sich dunkel färben oder auch im Augenblicke des Schmelzens Glasblasen entwickeln.

Sehr zweckmäßig ist es, einen Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes in der durch Fig. 33 wiedergegebenen Weise zusammenzustellen. Das Rühren der Heizflüssigkeit wird dann durch Auf- und Niederbewegen des Rührers mittels eines Bindfadens, der am Ende eine Drahtschlinge trägt, bewirkt. Der Stiel des Rührers befindet sich in dem längeren Schenkel des gebogenen Glasrohres.

Bei Wachs und Fetten kann man auch, wenn man das Schmelzpunktröhrchen recht lang macht, das Thermometer selbst zum Umrühren des Wassers benützen, indem man es nicht im Stativ befestigt, sondern in der Hand behält. Man wiederholt die Bestimmung zweckmäßig mit einem zweiten Röhrchen, nachdem man das Wasser

wieder bis auf etwa 10° unter dem Schmelzpunkt abgekühlt hat.

Löslichkeit organischer Verbindungen.

Die hauptsächlichsten Lösungsmittel für organische Körper sind Wasser, Alkohol und Äther. Auch Benzol, Eisessig, Essigäther und Chloroform lösen viele organische Verbindungen. Viele organische Verbindungen sind in Wasser unlöslich, z. B. die Kohlenwasserstoffe und die Halogenderivate derselben. In Alkohol und Äther sind diese Verbindungen dagegen meist löslich.

Je mehr Sauerstoff eine Verbindung enthält, desto leichter löst sie sich im allgemeinen in Wasser. Bei den Fettsäuren z. B. nimmt die Löslichkeit in Wasser mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab (weil damit ein Sinken des Sauerstoffgehalts verbunden ist). In Äther sind die an Sauerstoff reicheren Verbindungen dagegen meist weniger löslich als die sauerstoffärmeren.

Äther wird häufig benützt, um aus einer wäßrigen Flüssigkeit organische Verbindungen auszuschütteln (vgl. Bestimmung der Alkaloide).

In Alkohol lösliche Verbindungen sind häufig in Wasser unlöslich und werden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ausgeschieden. Man benützt dieses Verhalten häufig zur Reinigung organischer Verbindungen.

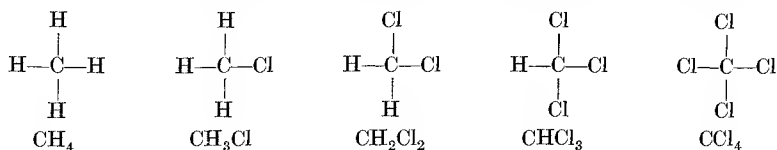
Derivate des Methans, Verbindungen der Fettreihe.

Ableitung und Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe und der Radikale.

Der einfachste Kohlenwasserstoff, CH_4 , führt den Namen *Sumpfgas* oder *Grubengas*, weil er sich in Sümpfen und Steinkohlengruben findet. Mit diesen beiden Bezeichnungen läßt sich in der organischen Nomenklatur nicht viel anfangen; wir brauchen eine Bezeichnung mit einem kurzen Stamm, um in der großen Anzahl der Derivate des Sumpfgases immer wieder zum Ausdruck bringen zu können, daß sie sich von dem einfachen Kohlenwasserstoff, CH_4 , ableiten. Man hat deshalb dem Sumpfgas auch noch den Namen *Methan* gegeben.

Im Methan $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ sind die Wasserstoffatome ersetzbar durch Halogenatome,

z. B. durch Chlor. Da die Valenzen des Kohlenstoffatoms untereinander alle gleich sind, ist es einerlei, in welcher Reihenfolge wir die Wasserstoffatome ersetzen.

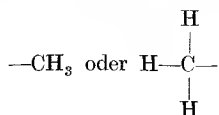


Wir bringen das zum Ausdruck durch das Vorsetzen des Wortes Chlor mit dem griechischen Zahlwort, also: *Monochlormethan* oder auch *Chlormethan*, *Dichlormethan*, *Trichlormethan* und *Tetrachlormethan*. Immer wenn das Wort für ein Halogen dem Stammwort eines Kohlenwasserstoffes (mit oder ohne Zahlwort) vorangesetzt ist, heißt das, daß ein Wasserstoffatom (bezw. mehrere) durch ein Halogenatom ersetzt ist.

Eine weitere Art der Bezeichnung für die gleichen Verbindungen ist folgende:

Wir können uns die Verbindung CH_3Cl zusammengesetzt denken aus zwei Stücken, nämlich aus CH_3 und Cl , ähnlich wie *Natriumchlorid* oder *Chlornatrium*, NaCl , aus Natrium und Chlor besteht. Die Atomgruppe CH_3 vertritt gewissermaßen die Stelle eines einwertigen Elementes und diese Atomgruppe kehrt in zahlreichen Verbindungen immer wieder. Wir haben deshalb für CH_3 eine besondere Bezeichnung eingeführt, nämlich den Ausdruck *Methyl*, wobei wir den Stamm des Wortes *Methan* zu Grunde gelegt haben. *Methyl* ist keine chemische Verbindung, sondern ein gedachter Begriff für eine Atomgruppe, die für sich gar nicht existenzfähig ist, weil

von den vier Valenzen des Kohlenstoffatoms nur drei durch Wasserstoff gesättigt sind



Eine solche Atomgruppe bezeichnen wir mit dem Ausdruck Radikal oder Rest. Die Verbindung CH_3Cl bezeichnen wir nun dementsprechend als Methylchlorid oder Chlormethyl (wie Natriumchlorid oder Chlornatrium).

In der Verbindung CH_2Cl_2 haben wir ein zweiwertiges Radikal =CH_2 oder $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} > \text{C} < \\ \diagdown \end{array}$, das wir Methylen nennen. Dieses Radikal ist vergleichbar einem zweiwertigen Metallatom, z. B. dem Calcium, und wir nennen die Verbindung CH_2Cl_2 Methylenchlorid (wie Calciumchlorid).

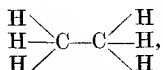
In der Verbindung CHCl_3 ist das dreiwertige Radikal $\equiv\text{CH}$ oder $\text{H—C}\equiv$ Methin oder Methenyl enthalten und die Verbindung CHCl_3 führt auch den Namen Methinchlorid oder Methenylchlorid. Diese letzteren Bezeichnungen werden allerdings nur selten angewandt.

Die Verbindung CCl_4 können wir auch als Tetrachlorkohlenstoff oder Kohlenstofftetrachlorid bezeichnen.

Die Einführung des Begriffes Radikal ist für die Nomenklatur der organischen Verbindungen von größter Wichtigkeit gewesen. Es ist, wie wir bald sehen werden, für den Anfänger fast wichtiger, die Radikale kennen zu lernen, als die wirklichen Verbindungen. Letztere lassen sich mit Hilfe der Radikale sehr leicht ableiten.

Die Radikale der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe führen die allgemeine Bezeichnung „Alkoholradikale“ (weil die Alkohole sich davon ableiten) oder „Alkyle“.

Wir wenden uns nun zu dem zweiten Kohlenwasserstoff, der sich von zwei miteinander einfach verbundenen Kohlenstoffatomen ableitet. Dieser hat die Formel C_2H_6 ,

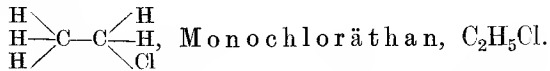


und wir bezeichnen ihn als Äthan (weil der gewöhnliche Äther sich von diesen Kohlenwasserstoff herleitet).

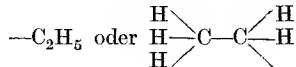
Das Äthan ist, wie wir sehen, aus zwei Methylgruppen $\text{H}_3\text{C—CH}_3$ oder $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ zusammengesetzt und wir können es auch als Dimethyl bezeichnen. Wir können das Äthan aber auch auffassen als ein Methan, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Methylradikal, durch Methyl,

CH_3 , ersetzt ist und nennen es **Methylmethan** oder **Monomethylmethan**.

Ersetzen wir im **Äthan** ein Wasserstoffatom durch Chlor, so erhalten wir die Verbindung



In dieser Verbindung haben wir das einwertige Radikal

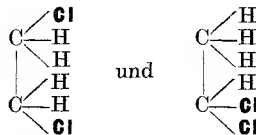


welches wie **Äthyl** nennen.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ist also auch **Äthylchlorid** oder **Chloräthyl**.

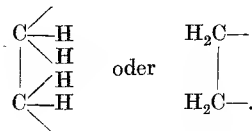
Ersetzen wir im **Äthan** zwei Wasserstoffatome durch Chlor, so ist es offenbar nicht einerlei, ob die beiden Chloratome mit je einem der beiden Kohlenstoffatome verbunden sind oder ob sie beide mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind.

Wir kennen also zwei verschiedene als **Dichloräthan** zu bezeichnende Verbindungen



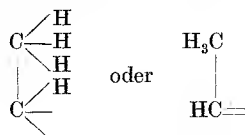
beide $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ oder aber $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ und CH_3CHCl_2 .

In der einen haben wir das Radikal C_2H_4 von der Konstitution



Dieses Radikal nennen wir **Äthylen** und die Verbindung $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ **Äthylenchlorid**.

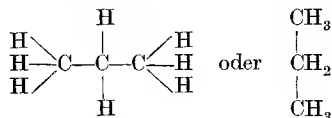
In der zweiten Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ haben wir das Radikal



welches wir **Äthyliden** nennen. Die Verbindung CH_3CHCl_2 heißt also **Äthylidenchlorid**.

Die weiteren Radikale, welche wir von dem **Äthan** ableiten können, brauchen wir kaum. Wir haben uns also neben der Verbindung **Äthan** zu merken die Radikale: **Äthyl**, $-\text{C}_2\text{H}_5$, **Äthylen**, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, und **Äthyliden**, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$.

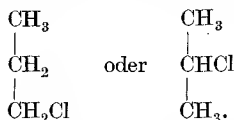
Der dritte Kohlenwasserstoff hat die Formel C_3H_8



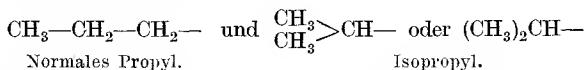
und führt den Namen **Propan**.

Das **Propan** läßt sich auffassen als ein **Äthan**, in welchem ein Wasserstoffatom durch **Methyl**, CH_3 , ersetzt ist, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3$, und kann deshalb als **Methyläthan** bezeichnet werden. Es läßt sich aber auch auffassen als ein **Methan**, CH_4 , in welchem zwei Wasserstoffatome durch je eine Methylgruppe ersetzt sind, also als **Dimethylmethan**, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$.

Ersetzen wir in dem **Propan** ein Wasserstoffatom durch Halogen, z. B. durch Chlor, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Wir können das Chloratom für ein Wasserstoffatom in eine der beiden CH_3 -Gruppen einführen oder in die CH_2 -Gruppe. Wir haben also entweder



Beide Verbindungen haben die Formel $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ und in beiden ist mit dem Cl-Atom ein Radikal $-\text{C}_3\text{H}_7$ verbunden. Beide Radikale nennen wir **Propyl** und unterscheiden sie als **normales Propyl** oder **n-Propyl** und **Isopropyl**,

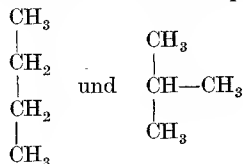


Wir kennen also ein **normales Propylchlorid**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, und ein **Isopropylchlorid**, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$. Beide können auch als **Monochlorpropan**, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, bezeichnet werden.

Weitere vom **Propan** abgeleitete Radikale brauchen wir vorläufig nicht.

Der vierte Kohlenwasserstoff hat die Formel C_4H_{10} und führt den Namen **Butan** (weil sich die **Buttersäure** von diesem Kohlenwasserstoff ableitet). Wie das **Propan** sich vom **Äthan** ableitet, indem wir ein Wasserstoffatom durch **Methyl**, CH_3 , ersetzen, so auch das **Butan** vom **Propan**.

Während es aber beim **Äthan** einerlei ist, in welcher der beiden CH_3 -Gruppen wir ein H durch CH_3 ersetzen, haben wir beim **Propan** zwei Möglichkeiten. Wir können entweder in einer der beiden CH_3 -Gruppen oder in der CH_2 -Gruppe ein H durch CH_3 ersetzen und bekommen so zwei verschiedene Verbindungen von der Formel C_4H_{10} , nämlich

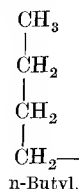


die wir als normales Butan (n-Butan) und Isobutan unterscheiden.

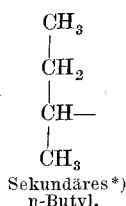
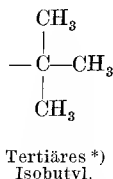
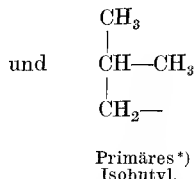
Als eine normale Verbindung bezeichnen wir immer diejenige, bei der die Kohlenstoffatome in einer unverzweigten Kette angeordnet sind, also: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$. Ist die Kohlenstoffkette verzweigt, so wenden wir für die einfachste zweite Möglichkeit die Bezeichnung Iso- an. Sind noch mehr Fälle möglich, so müssen wir weitere Hilfsmittel zur Unterscheidung heranziehen, an denen wir keinen Mangel haben. Wir könnten z. B. die beiden Butane auch unterscheiden als Diäthyl, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_3$, und als Trimethylmethan, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$.

Zum Kohlenwasserstoff Butan, C_4H_{10} , gehört das Radikal Butyl, $\text{—C}_4\text{H}_9$.

Es gibt nun vier verschiedene Radikale $\text{—C}_4\text{H}_9$, nämlich

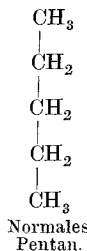
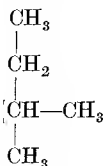


n-Butyl.

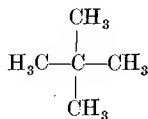
Sekundäres*)
n-Butyl.Tertiäres*)
Isobutyl.Primäres*)
Isobutyl.

Der fünfte Kohlenwasserstoff, C_5H_{12} , Pentan leitet sich vom Butan ebenso ab, wie dieses vom Propan, also durch Ersatz von einem H durch CH_3 .

Wir haben folgende drei Möglichkeiten:

Normales
Pentan.

Isopentan.

Tetramethyl-
methan.

Zum Pentan, C_5H_{12} , gehört das Radikal Pentyl, C_5H_{11} , oder wie es meistens genannt wird: Amyl (weil der Amylalkohol [von amy-lum, Stärke] sich davon ableitet). Es gibt nicht weniger als acht verschiedene Amylradikale, von denen sich acht verschiedene Amylalkohole ableiten.

Mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome wächst die Zahl der möglichen Verbindungen sehr rasch. Wir kennen fünf verschiedene Kohlenwasserstoffe der Formel C_6H_{14} , deren Bezeichnung Hexan wir, wie die aller nachfolgenden, aus den griechischen Zahlwörtern bilden.

Das zu jedem Kohlenwasserstoff gehörende einwertige Radikal hat

*) Über die Erklärung der Bezeichnungen primär, sekundär und tertiär siehe das Kapitel „Alkohole“.

immer an Stelle der Endung *an* die Endung *yl*, also *Hexan* — *Hexyl*, *Heptan* — *Heptyl* u. s. w.

Das *Heptan*, C_7H_{16} , existiert bereits in neun verschiedenen Formen und bei noch größerer Anzahl von Kohlenstoffatomen wächst die Zahl der möglichen Kohlenwasserstoffe in rascher Progression bald in die Hunderte und Tausende. Von dieser großen Zahl sind aber verhältnismäßig nur wenige rein dargestellt worden und zwar besonders die normalen Kohlenwasserstoffe. Auf künstlichem Wege hat man einen Kohlenwasserstoff dargestellt, der nicht weniger als 60 Kohlenstoffatome in unverzweigter Kette aufweist, die Formel $C_{60}H_{122}$ besitzt und als *Hexacontan* bezeichnet wird.

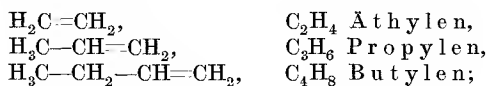
(Über die Ableitung und Nomenklatur der weiteren Methanderivate siehe die einzelnen Kapitel.)

Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

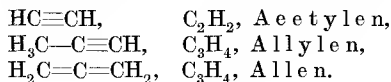
In den bisher besprochenen Fällen haben wir immer angenommen, daß die einzelnen immer vierwertigen C-Atome miteinander mit je einer Valenz verbunden sind. Dadurch bleibt für jedes C-Atom die größte mögliche Zahl von Valenzen zur Bindung anderer Atome übrig. Wenn nun diese Valenzen durch andere Atome besetzt sind, dann können die C-Atome keine weiteren Atome mehr binden und die Verbindungen sind deshalb *gesättigte Verbindungen*. Die Kohlenwasserstoffe, welche die größte mögliche Zahl von Wasserstoffatomen enthalten, nennen wir deshalb *gesättigte Kohlenwasserstoffe* oder *Grenzkohlenwasserstoffe*, weil sie die Grenze der Bindungsfähigkeit des Kohlenstoffs für Wasserstoff darstellen.

Nehmen wir aber an, daß in einer Verbindung, welche mehr als ein C-Atom enthält, ein oder mehrere Paare von C-Atomen miteinander durch je zwei oder drei Valenzen verbunden sind, dann ist die Zahl der zur Bindung anderer Atome dienenden Valenzen naturgemäß kleiner als bei den gesättigten Verbindungen. Sind dann z. B. die übrig gebliebenen Valenzen mit Wasserstoffatomen besetzt, so können die Verbindungen nicht nur theoretisch noch mehr Wasserstoffatome binden, sondern wir können sie auch wirklich dazu bringen, dies zu tun, wobei die doppelte oder dreifache Bindung zwischen zwei C-Atomen in eine einfache übergeht. Solche Verbindungen nennen wir *ungesättigt*.

Ungesättigte Verbindungen sind z. B. die folgenden:



ferner:

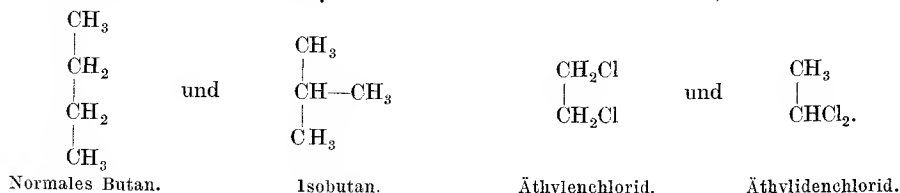


Isomerie.

Wir haben gesehen, daß es zahlreiche organische Verbindungen gibt, die die gleiche Zusammensetzung haben, soweit sie durch die einfache Formel ausgedrückt wird, z. B.

| | | |
|---|-------------------------|----------------|
| 2 | Verbindungen der Formel | C_4H_{10} |
| 3 | " | " |
| 5 | " | " |
| 2 | " | " |
| | | C_5H_{12} |
| | | C_6H_{14} |
| | | $C_2H_4Cl_2$. |

Die Verschiedenheit dieser Verbindungen erkennen wir erst durch die Konstitutionsformel oder Strukturformel, z. B.



Solche Verbindungen, welche die gleiche Einheitsformel, aber verschiedene Strukturformeln haben, nennen wir isomer. Es gibt also z. B. 2 isomere Butane, 3 isomere Pentane, 5 isomere Hexane, 2 isomere Dichloräthane u. s. w. Besonders bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen ist die Zahl der möglichen Fälle eine große. Besondere Fälle von Isomerie sind die Metamerie und die Tautomerie.

Eine besondere Art von Isomerie ist die physikalische Isomerie. Diese soll bei einem besonders hierfür geeigneten Falle, bei der Milchsäure (s. S. 364) besprochen werden.

Polymerie.

Polymer im weiteren Sinne nennt man alle Verbindungen, welche die gleiche prozentische Zusammensetzung, aber eine verschiedene Einheitsformel haben. Polymer sind z. B. eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die der Äthylenreihe C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{12} , ferner C_2H_2 , Acetylen und C_6H_6 , Benzol, ferner Formaldehyd, CH_2O , Essigsäure, $C_2H_4O_2$ und Milchsäure, $C_3H_6O_3$, und viele andere.

Polymerie im engeren Sinne ist die Erscheinung, daß bei gewissen Verbindungen mehrere Molekeln sich zu einer neuen Verbindung zusammenlagern können. Diese Verbindungen haben die Neigung, sich zu polymerisieren. Diese Erscheinung tritt besonders bei den Aldehyden auf. So kann der gewöhnliche Aldehyd, CH_3COH , leicht in den polymeren Paraldehyd, $(CH_3COH)_3$ verwandelt werden, der sich umgekehrt auch wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandeln läßt.

Homologie. Homologe Reihen.

Wir haben von dem einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Methan, CH_4 , eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen abgeleitet mit steigendem Kohlenstoffgehalt:

| | |
|---------------------------|--------|
| CH_4 | Methan |
| C_2H_6 | Aethan |
| C_3H_8 | Propan |
| C_4H_{10} | Butan |
| C_5H_{12} | Pentan |
| C_6H_{14} | Hexan |
| u. s. w. | |

Vergleichen wir die einzelnen Glieder dieser Reihe, so finden wir, daß die Differenz zwischen zwei Gliedern immer die gleiche ist, nämlich immer ein C-Atom und zwei H-Atome, also CH_2 . Wir können nun eine ganze Anzahl solcher Reihen von Verbindungen aufstellen, deren Glieder sich auch immer um CH_2 voneinander unterscheiden, aber sonst in ihren Eigenschaften ähnliche Gesetzmäßigkeiten und Übereinstimmungen zeigen, wie die Glieder der angegebenen Reihe von Kohlenwasserstoffen. Solche Reihen von Verbindungen nennen wir **homologe Reihen** und die einzelnen Glieder jeder Reihe sind einander **homolog**. Homologe Verbindungen sind solche, die sich in ihrer Zusammensetzung um CH_2 oder ein mehrfaches davon unterscheiden und in ihrem chemischen Verhalten größte Ähnlichkeit zeigen. Homologe Reihen bilden z. B. die **Alkohole** und die **Säuren**.

| | | | |
|---------------------------------|---------------|-----------------------------------|--------------|
| CH_3OH | Methylalkohol | HCOOH | Ameisensäure |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | Aethylalkohol | CH_3COOH | Essigsäure |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | Propylalkohol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ | Propionsäure |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | Butylalkohol | $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ | Buttersäure |
| u. s. w. | | u. s. w. | |

Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe führen auch den Namen **Paraffine**. Der Name ist abgeleitet von *parum affinis*, zu wenig verwandt, weil diese Kohlenwasserstoffe sich gegen andere Stoffe sehr indifferent verhalten. Selbst konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure wirken auf diese Verbindungen kaum ein. Die ganze Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe bezeichnen wir auch als **Paraffinreihe**.

Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe läßt sich ausdrücken durch die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Die Anzahl der Wasserstoffatome beträgt also immer zwei mehr als das Doppelte der Kohlenstoffatome. Die ersten Glieder der Paraffinreihe sind folgende:

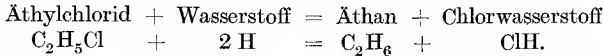
| | | | |
|---------------------------|--------|------------------------------|-----------------------|
| CH_4 | Methan | C_7H_{16} | Heptan |
| C_2H_6 | Aethan | C_8H_{18} | Octan |
| C_3H_8 | Propan | C_9H_{20} | Nonan |
| C_4H_{10} | Butan | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | Decan |
| C_5H_{12} | Pentan | $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ | Hendecan oder Undecan |
| C_6H_{14} | Hexan | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ | Dodecan. |

In der Natur finden sich die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe von den niedrigsten bis zu den höchsten in den Petroleumquellen Nordamerikas.

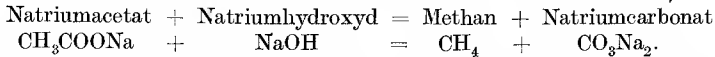
Die ersten vier Glieder der Reihe sind gasförmig, die mittleren vom Pentan bis zum Pentadecan, $C_{15}H_{32}$, sind flüssig und die höheren feste Körper.

Allgemeine Bildungsweisen der Grenzkohlenwasserstoffe.

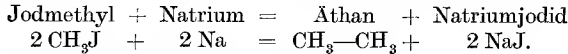
1. Durch Reduktion der auf anderem Wege leicht zu erhaltenden Chlorverbindungen der Grenzkohlenwasserstoffe mit naszierendem Wasserstoff.



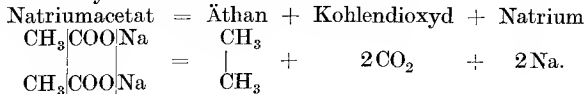
2. Durch Erhitzen der Natriumsalze der Fettsäuren mit Natronkalk*).



3. Aus den Jodderivaten der Kohlenwasserstoffe mit metallischem Natrium oder Silber. Hierbei entstehen Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt, als das Jodderivat besaß.

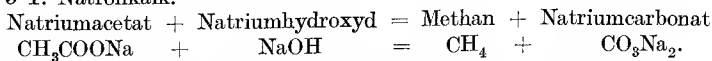


4. Durch Elektrolyse der Salze der Fettsäuren.

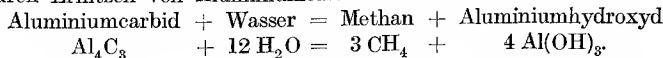


Methan, CH_4 , entsteht bei der Verwesung vieler organischer Substanzen. Es entwickelt sich im Schlamm der Gewässer und in Sümpfen (Sumpfgas). In Kohlenbergwerken tritt es häufig in großen Mengen auf (Grubengas) und bewirkt, mit Luft gemischt und entzündet, heftige Explosionen, sogenannte schlagende Wetter. Durch Benützung der Davyschen Sicherheitslampe, bei der die Flamme durch ein feines Drahtnetz von der umgebenden Luft getrennt ist, lassen sich die Explosionen vermeiden. Das Steinsalz in den Bergwerken von Wieliczka enthält zuweilen Methan eingeschlossen (Knistersalz). Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper, z. B. der natürlichen Kohlearten (Steinkohle, Braunkohle, Torf) und ist deshalb ein nie fehlender Bestandteil — bis zu 40 Volumprozent — des Leuchtgases. An einigen Punkten der Erde, so bei Bakum am Kaspischen Meere, entströmt es in fast reinem Zustande und in großen Mengen dem Erdboden.

Darstellung: 1. Durch Erhitzen eines Gemenges von 2 T. wasserfreiem Natriumacetat mit 5 T. Natronkalk.



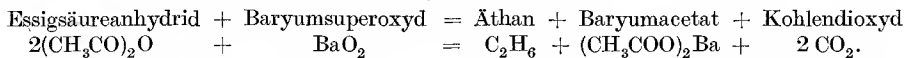
2. Durch Erhitzen von Aluminiumcarbid mit Wasser:



*) Natronkalk erhält man durch Löschen von gebranntem Kalk mit Natronlauge. Es ist ein trockenes Gemisch von Natriumhydroxyd und Calciumhydroxyd.

Das Methan ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches durch Druck und Kälte (unter -160°) zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. In Wasser und Alkohol ist es nur wenig löslich. Entzündet verbrennt es mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Mit Luft oder Sauerstoff gibt es explosive Gemenge.

Äthan, C_2H_6 , ist im rohen Petroleum gelöst und außerdem im Leuchtgase enthalten. Es kann nach einer der angegebenen Bildungsweisen erhalten werden oder durch Erhitzen von Baryumsuperoxyd mit Essigsäureanhydrid.



Äthan ist ein farbloses brennbares Gas, das in Wasser fast unlöslich ist; Alkohol löst etwa 1,5 Volumen.

Propan, C_3H_8 , ist im rohen Petroleum enthalten und wird am einfachsten durch Reduktion von Propyljodid, C_3H_7J , mit naszierendem Wasserstoff erhalten. Es ist ein farbloses, brennbares Gas, das bei -38° flüssig wird. Alkohol löst 6 Volumen.

Butan, C_4H_{10} , existiert in zwei isomeren Modifikationen, als normales Butan und als Isobutan (s. S. 296). Das normale Butan ist unter 0° eine Flüssigkeit und siedet bei $+1^{\circ}$. Das Isobutan wird erst bei -17° flüssig.

Die höheren Glieder dieser Reihe haben, soweit es sich um dieselben als chemisch reine, isolierte Verbindungen handelt, praktisches Interesse für uns nicht; sie sind auch nur zum Teil wirklich in reinem Zustande dargestellt worden.

Gemische der verschiedensten Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe bilden das rohe amerikanische Petroleum und die aus diesem durch fraktionierte Destillation gewonnenen Produkte. Das russische Petroleum besteht nicht aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe sondern aus sogenannten Naphthenen, Kohlenwasserstoffen mit ringförmigem Kohlenstoffskelett, die bis jetzt noch wenig untersucht sind. Galizisches und deutsches Petroleum enthalten außer Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe auch Naphthene und kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe bilden sich ferner bei der Destillation von Braunkohle und Torf.

Petroleum gilt als ein Zersetzungsprodukt tierischer Organismen und entströmt an einigen Orten dem Erdboden freiwillig, in anderen Fällen muß es erbohrt und durch Pumpwerke gehoben werden. Fundstätten sind Pennsylvanien, Virginien, Texas, Californien, die Gegenden am Kaspischen Meere (Baku), Galizien, Rumänien, Ungarn, Italien; in Deutschland die Lüneburger Heide und Elsaß-Lothringen. Durch freiwillige Verdunstung des Petroleums entsteht das dem Paraffin ähnliche Ozokerit, Erdwachs (Fundort besonders Galizien), welches in gereinigtem Zustande Ceresin genannt wird und als wertvolles Material zur Kerzen- und Wachsstockfabrikation dient. Das dem Erdboden entnommene rohe Petroleum (Naphtha) ist zu seiner Hauptverwendung, d. h. zu Leuchtzwecken, nicht ohne weiteres brauchbar, da es zu viele niedrig siedende, leicht entzündliche Bestandteile enthält, die seinen Gebrauch gefährlich machen würden. Um es von diesen zu befreien, wird es der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei verschiedenen Temperaturen übergelassenen Anteile kommen unter verschiedenen Namen in den Handel und werden je nach ihren Eigenschaften zu verschiedenen Zwecken benützt.

Bei der Destillation erhält man, nachdem die niederen Kohlenwasserstoffe bis zum Butan, C_4H_{10} , gasförmig entwichen sind — dieselben werden als Leucht- oder Heizgas verwendet —, zwischen $50-80^{\circ}$ eine farblose, *Petroleumäther* genannte Flüssigkeit von

0,65 spezifischem Gewicht, weiterhin gewinnt man zwischen 80—100° das *Petroleumbenzin*, von 100—120° das *Ligroin*. Die zwischen 120 und 160° übergehenden Anteile finden unter dem Namen *künstliches Terpentinöl* besonders in Wachtuchfabriken als Verdünnungsmittel des Firnisses Anwendung. Zwischen 160—300° geht eine farblose oder hellgelb gefärbte, bläulich schillernde Flüssigkeit über vom spezifischen Gewicht 0,8. Diese ist der unter dem Namen *raffiniertes Petroleum* bekannte Leuchtstoff. Bei weiterer Destillation werden zwischen 300—390° *Paraffinöle* aufgefangen, welche entweder in rohem Zustande unter dem Namen *Vulkanöl* oder *Mineralöl* als Schmiermaterial dienen oder nach mehrfacher Reinigung als *Paraffinum liquidum* in den Handel gebracht oder auch durch Ausfrierenlassen auf festes Paraffin verarbeitet werden. Als Destillationsrückstand bleibt eine schmierige Masse, welche gereinigt unter dem Namen *Vaseline* Verwendung findet.

Bei der Destillation der Braunkohlen, des Torfes und des bituminösen Schiefers erhält man ähnliche Verbindungen, wie sie im Petroleum enthalten sind. Indessen enthalten die daraus dargestellten flüssigen Produkte stets organische Schwefelverbindungen — aus den betreffenden Ausgangsmaterialien, Braunkohle, Torf, bituminösem Schiefer herrührend —, welche schwierig zu entfernen sind und den Präparaten einen unangenehmen senfartigen Geruch verleihen. Die festen Paraffinsorten dagegen werden in großem Maßstabe und in großer Reinheit fast ausschließlich aus den Destillationsprodukten der Braunkohle und des Torfes gewonnen.

Benzinum Petrolei. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein zwischen 50 und 75° siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen aufgenommen, welches bei der fraktionierten Destillation des Petroleums gewonnen wird und eine farblose, leicht bewegliche, leicht flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit bildet. Spezifisches Gewicht 0,640—0,670. Der Geruch soll entfernt an Petroleum erinnern, aber keineswegs unangenehm, senfartig oder teerartig sein, widrigenfalls ein aus Braunkohlen dargestelltes Präparat vorliegen könnte. — Es erstarrt nicht bei 0° und unterscheidet sich dadurch von dem bei 0° kristallisierenden *Benzol*.

Es sei noch erwähnt, daß die Technik unter dem Namen Benzin die zwischen 80 und 110° siedenden Anteile des Petroleums versteht und einem Präparat mit den von dem Arzneibuche geforderten Eigenschaften den Namen „Petroleumäther“ beilegt.

In der Handhabung mit niedrig siedenden Petroleumdestillaten sei man recht vorsichtig, da ihre Dämpfe sehr leicht und auf weite Entfernungen entzündlich sind und mit Luft explosive Gemenge geben. Man beachte, daß über den Verkehr mit diesen Kohlenwasserstoffen gesetzliche Vorschriften bestehen. Beim Waschen von Zeugstoffen in Benzin können elektrische Erregungen eintreten, die sich bis zur Selbstentzündung steigern können. Ein geringer Zusatz einer benzinlöslichen Seife (Magnesiaseife) hebt die elektrische Erregung auf, weil die Seife das Benzin leitend macht.

Paraffinum liquidum wird aus den zwischen 300—390° übergehenden Destillationsanteilen des Petroleums gewonnen. Dieselben werden wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, um alle organischen Substanzen, die nicht Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe sind, wegzuschaffen. Hierauf beseitigt man die Schwefelsäure durch Waschen mit dünner Sodalösung, entfärbt das Produkt mit Tierkohle, läßt die festen Paraffine durch Ausfrieren sich abscheiden und unterwirft die flüssigen Anteile einer fraktionierten Destillation. Die von 360° ab übergehenden Anteile werden aufgefangen und bilden das *Paraffinum liquidum*. Es ist eine ölarartige, klare, farblose Flüssigkeit, welche bei 360° noch nicht zum Sieden gelangen soll. Spezifisches Gewicht mindestens 0,880.

Das *Paraffinum liquidum* soll keine riechenden und fluoreszierenden Bestandteile enthalten.

Werden 3 ccm flüssiges Paraffin mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt, unter öfterem Zusammenschütteln 10 Minuten lang der Wasserbadwärme ausgesetzt, so darf nur eine geringe Braunfärbung der Säure eintreten, widrigenfalls *organische Substanzen*, die nicht Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe sind, anwesend sind. — Weingeist, der mit dem Paraffinöl gekocht wurde, soll blaues Lackmuspapier nicht röten. (Schwefelsäure, aber auch organische Säuren, z. B. Ölsäure.)

Paraffinum solidum. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein gereinigtes

Ozokerit aufgenommen, welches man zweckmäßiger als „Ceresin“ zu bezeichnen hätte. Man erhält es, indem man das natürlich vorkommende Ozokerit zuerst mit Schwefelsäure, sodann mit Natronlauge behandelt und mit Tierkohle entfärbt. Dieses Ceresin ist eine harte, körnige, bei 74—80° schmelzende Masse.

Unterwirft man das Ceresin der Destillation, so geht es in durchscheinendes, nicht körniges „Paraffin“ über. Das nämliche durchscheinende Paraffin friert beim Abkühlen der Braunkohlendestillate aus. Man beachte also: Ceresin ist körnig, nicht durchscheinend, Paraffin ist weicher und durchscheinend. Wichtig ist, daß das arzneilich zu verwendende Ceresin (*Paraffinum solidum*) zwischen 74 und 80° schmelze. Niedriger schmelzendes ist zu verwerfen, weil die damit hergestellte Paraffinsalbe bei Sommertemperatur nicht genügend konsistent ist.

Die Prüfung auf Reinheit geschieht, wie unter *Paraffinum liquidum* angegeben. Pharmazeutische Verwendung findet das feste Paraffin zur Bereitung von *Unguentum Paraffini* und der *Charta paraffinata*. In der Technik dient es zur Kerzenfabrikation, zum Imprägnieren von Streichhölzern, als Zusatz zu Kautschukmasse u. s. w.

Vaseline. Der bei der Destillation des Petroleums hinterbleibende Rückstand wird einem Reinigungsprozeß mit Schwefelsäure und Natronlauge, sowie einer Behandlung mit Tierkohle unterworfen und alsdann als „Vaseline“ in den Verkehr gebracht. Vaseline besteht aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe. Eine Eigentümlichkeit der Vaseline ist, daß sie trotz ihrer zähen Konsistenz nicht zur Ausscheidung fester Partikel neigt, und daß sie bei Sommerwärme wohl weicher, aber nicht flüssig wird.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

mit einer doppelten Bindung. C_nH_{2n} .

C_2H_4 Äthylen

C_3H_6 Amylen

C_3H_6 Propylen

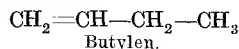
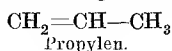
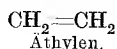
C_6H_{12} Hexylen

C_4H_8 Butylen

C_7H_{14} Heptylen.

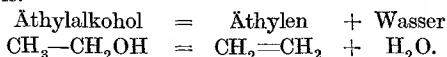
Nach dem ersten Vertreter bezeichnen wir diese Reihe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen als die „Äthylenreihe“. Außerdem werden sie, weil sie durch Vereinigung mit Chlor oder Brom flüssige Verbindungen geben, als „Olefine“ (Ölbildner) bezeichnet.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe charakterisieren sich dadurch, daß sie ein Kohlenstoffatompaar in doppelter Bindung enthalten. Sie unterscheiden sich daher von den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2 H. Ihre allgemeine Formel ist demnach C_nH_{2n} . Ihre Konstitution ist aus dem Gesagten leicht abzuleiten:

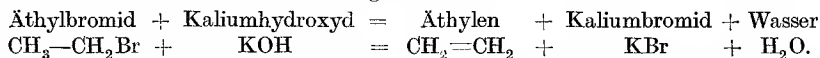


Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel z. B. Schwefelsäure, Chlorzink auf einwertige Alkohole.



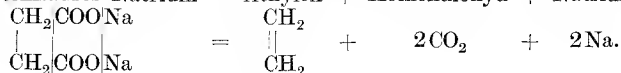
2. Durch Erhitzen der Monohalogenderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge.



Alkoholische Kalilauge entzieht vielen organischen Halogenverbindungen Halogenwasserstoff, wäßrige Kalilauge ersetzt in vielen Fällen das Halogen durch die Hydroxylgruppe (s. Alkohole).

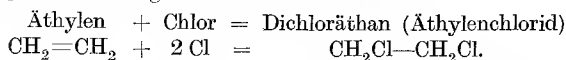
3. Durch Elektrolyse der Salze der zweibasischen gesättigten Säuren.

Bernsteinsaures Natrium = Äthylen + Kohlendioxyd + Natrium

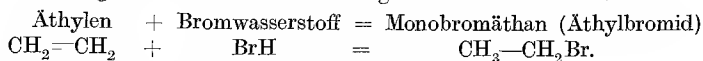


Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Glieder der Äthylenreihe den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich. Die niederen sind kondensierbare Gase, die mittleren Flüssigkeiten, die höheren — von $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ ab — feste Körper. — Chemisch sind sie dadurch charakterisiert, daß sie, unter Übergang der doppelten Bindung in eine einfache, direkt zwei einwertige Atome oder Reste zu binden (addieren) vermögen. Sie verbinden sich:

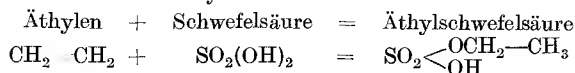
1. Mit Halogen zu Dihalogenderivaten der Methanreihe.



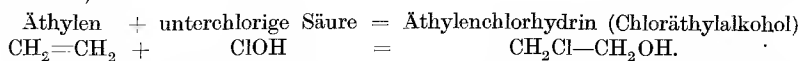
2. Mit Halogenwasserstoff zu Monohalogenderivaten der Methanreihe.



3. Mit Schwefelsäure zu Alkylschwefelsäuren.



4. Mit unterchloriger Säure zu Chlorderivaten der Alkohole (sogenannte Chlorhydrine).



Äthylen (Äthen*), C_2H_4 , ölbildendes Gas, *Aethylenum*, entsteht bei der Destillation vieler organischer Substanzen und ist z. B. ein normaler Bestandteil des Leuchtgases. Praktisch wird es durch Erhitzen von Äthylalkohol (Spiritus) mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

Man mischt in einem geräumigen Kolben 1 Volumen Alkohol von 80 Proz. mit 3 Volumen konzentrierter Schwefelsäure, läßt einige Zeit stehen, gibt so viel trockenen, gereinigten Sand hinzu, daß ein dünner Brei entsteht (um das Schäumen zu vermeiden), und erhitzt im Sandbade. Das entweichende Gas wird erst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure gewaschen.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von süßlichem Geruch. Durch Druck und Kälte kann es verflüssigt werden. Entzündet verbrennt es mit leuchtender Flamme.

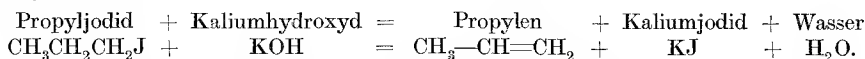
Mit Chlor, Brom und Jod verbindet es sich direkt zu Äthylenchlorid, — Bromid, — Jodid, mit Schwefelsäure vereinigt es sich zu Äthylschwefelsäure (s. o.).

Den Namen ölbildendes Gas hat es wegen der Bildung einer flüssigen Verbindung durch Vereinigung mit Chlor erhalten (s. Äthylenchlorid).

Propylen (Propen), C_3H_6 , oder $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, ist im Leuchtgas

*) Die in Klammern gesetzten Bezeichnungen sind die der sogenannten Genfer Nomenklatur.

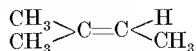
enthalten und wird durch Erwärmen von Propyljodid mit alkoholischem Kali gewonnen.



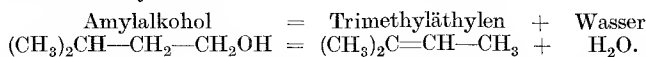
Es ist ein Gas von ähnlichen Eigenschaften wie Äthylen.

Butylene (Butene), C_4H_8 . Es sind drei Butylene bekannt, welche sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind.

Amylene (Pentene), C_5H_{10} . Es sind fünf Amylene bekannt. Eins derselben, das **Trimethyläthylen**



wird unter dem Namen „**Pental**“ als Anästhetikum angewendet. Man erhält es durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (P_2O_5 , SO_4H_2 , ZnCl) auf gewöhnlichen Amylalkohol.



Das Pental bildet eine farblose, wie Petroläther riechende Flüssigkeit, bei $37-38^\circ$ siedend, leicht entzündlich.

Die übrigen Glieder dieser Reihe bieten für uns praktisches Interesse nicht.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

mit einer dreifachen Bindung. $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

C_2H_2 Acetylen

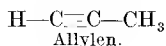
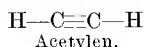
C_4H_6 Crotonylen

C_3H_4 Allylen

C_5H_8 Valerylen

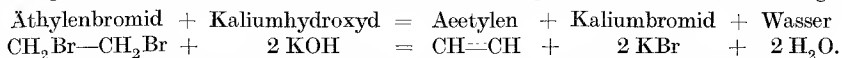
Nach dem ersten Vertreter führt diese Reihe die Bezeichnung „**Acetylenreihe**“.

Die Glieder dieser Reihe charakterisieren sich dadurch, daß in ihnen ein Kohlenstoffatompaar in dreifacher Bindung enthalten ist. Ihre allgemeine Formel ist $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

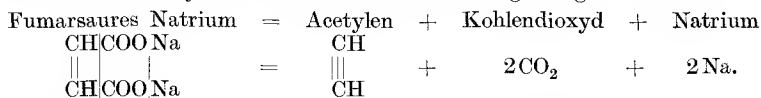


Allgemeine Bildungsweisen.

1. Aus den Halogenadditionsprodukten der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe (Dihalogenderivate der Methanreihe) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

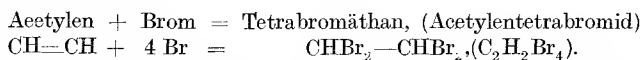


2. Durch Elektrolyse der Salze zweibasischer ungesättigter Säuren.



Der ungesättigte Charakter der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe prägt sich darin aus, daß dieselben im stande sind, unter Übergang der

dreifachen Bindung in eine einfache, noch vier einwertige Elementaratome zu binden, z. B.

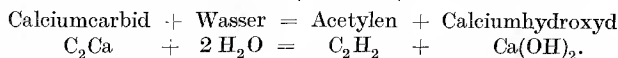


Besonders charakteristisch ist ferner die Eigenschaft der Acetylene, beim Durchleiten durch ammoniakalische Kupferoxydullösung oder ammoniakalische Silbernitratlösung feste Niederschläge (Kupfer- und Silberverbindungen) zu geben, welche explosiv sind, und aus denen durch Erhitzen mit Salzsäure die Acetylene wieder in Freiheit gesetzt werden.

Von Wichtigkeit für uns sind nur die beiden ersten Glieder, das Acetylen und Allylen.

Acetylen (*Äthin*), C_2H_2 oder $\text{CH}\equiv\text{CH}$, entsteht beim Durchleiten vieler organischer Verbindungen (Methan, Alkohol, Äther) in Dampfform durch glühende Röhren. Es ist im Leuchtgas enthalten und bildet sich aus diesem beim sogenannten Zurückschlagen der Flammen der *Bunsenschen* Brenner.

Gegenwärtig wird das Acetylen in sehr bequemer Weise dargestellt durch Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid (s. S. 179).

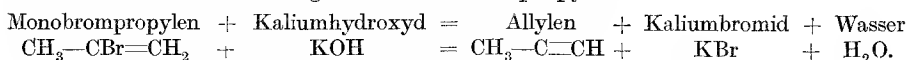


1 Kilo Calciumcarbid kann theoretisch rund 350 Liter Acetylen liefern, in der Praxis werden 280—300 Liter erhalten, weil das Calciumcarbid niemals ganz rein ist.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas von süßlichem Geruch und schwach giftigen Eigenschaften. Entzündet verbrennt es mit stark rußender Flamme. Läßt man das Acetylen unter ziemlich starkem Druck aus einer feinen Öffnung ausströmen, unterhalb welcher sich kleine Luftzuführungsöffnungen befinden, so erhält man eine sehr helle weiße Flamme (Acetylenbrenner). Gemische von Luft und Acetylen sind stärker explosiv als Gemische von Luft und Leuchtgas. Beim Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Silbernitratlösung oder in ammoniakalische Kupferchlorürlösung entstehen Niederschläge von Acetylen Silber (weiß) C_2Ag_2 bzw. Acetylenkupfer (rot) C_2Cu_2 , welche heftig explodieren. Durch einen Druck von 48 Atmosphären kann Acetylen gas bei $+10^\circ$ zu flüssigem Acetylen komprimiert werden, welches sehr explosiv ist, indem es sehr leicht in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt, viel leichter als das gasförmige Acetylen. Eingeatmet erzeugt Acetylen gas Kopfschmerz und Schwindel. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direkt zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_4$. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Äthylen und Äthan übergeführt. — Es wurde von *Berthelot* durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff mittels des elektrischen Funkens erhalten und ist der erste Kohlenwasserstoff, der aus seinen elementaren Bestandteilen (C und H) dargestellt worden ist.

Das Acetylen findet in ausgedehntem Maße Verwendung zur Beleuchtung (Acetylenlaternen).

Allylen (P r o p i n), C_3H_4 oder $CH=C-CH_3$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Monobrompropylen



Es ist ein dem Acetylen sehr ähnliches Gas.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

mit mehreren Doppelbindungen.

Von diesen soll nur das

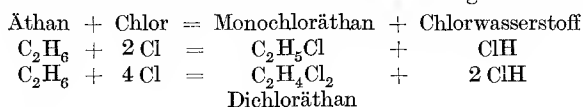
Allen, C_3H_4 oder $CH_2=C=CH_2$, erwähnt werden, welches mit dem Allylen, $CH_3-C\equiv CH$, isomer ist.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Werden die Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch Halogene ersetzt, so entstehen die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe, und zwar kann die Ersetzung der H-Atome durch Halogenatome schrittweise vor sich gehen, d. h. die H-Atome können teilweise, aber auch vollständig durch Halogene vertreten werden, z. B. CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 .

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch direkte Einwirkung von Halogen auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe im Sonnenlichte. Ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes wirkt Halogen auf gesättigte Kohlenwasserstoffe fast gar nicht ein. Je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge des Halogens werden ein oder mehrere H-Atome durch Halogen ersetzt.

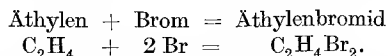


etc.

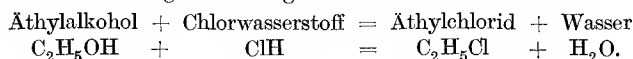
2. Durch Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe (gibt Monohalogenderivate).



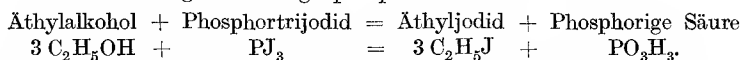
3. Durch Addition von Halogen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe (gibt Dihalogenderivate).



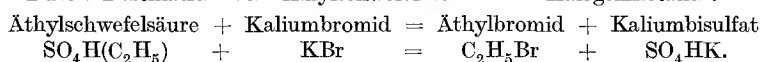
4. Durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Alkohole.



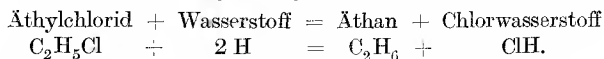
5. Durch Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkohole.



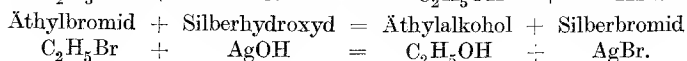
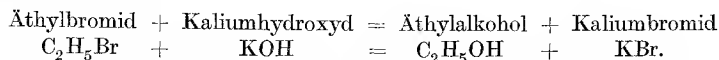
6. Durch Destillation von Alkylschwefelsäuren mit Halogenmetallen.



Die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe sind meist ätherisch riechende Flüssigkeiten, zum Teil auch feste Körper. Die Halogene lassen sich in ihnen in der Regel ohne Zerstörung der Molekel nicht nachweisen. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie sämtlich in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt.

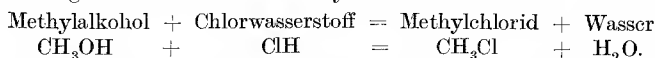


Durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung (Kalilauge) entstehen Alkohole. Ebenso durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd. (Feuchtes Silberoxyd wirkt, wie wenn es Silberhydroxyd wäre, $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{AgOH.}$)



Chlorderivate.

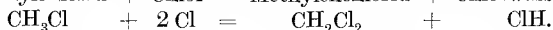
Monochlormethan, CH_3Cl , *Methylum chloratum*. Chlormethyl, Methylchlorid, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Methan. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol.



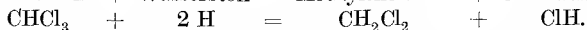
Es ist ein farbloses, süßlich riechendes Gas, welches durch Kälte und Druck zu einer bei -22° siedenden Flüssigkeit sich verdichten läßt. Es findet Verwendung in der Teerfarbenindustrie, in der Therapie als Kälteanästhetikum.

Dichlormethan, CH_2Cl_2 , *Methylenum chloratum*, Methylenchlorid, entsteht **1.** durch Einwirkung von Chlor auf Monochlormethan, oder **2.** durch Reduktion von Chloroform mittels Zink und Salzsäure (durch naszierenden Wasserstoff).

1. Methylchlorid + Chlor = Methylenchlorid + Chlorwasserstoff



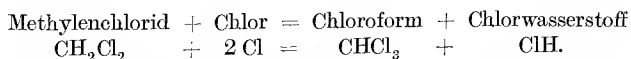
2. Chloroform + Wasserstoff = Methylenchlorid + Chlorwasserstoff



Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 40° siedet. Es wurde als Ersatz des Chloroforms empfohlen, hat sich aber nicht bewährt.

Trichlormethan, CHCl_3 , *Chloroformium*, Chloroform, wurde 1831 von *Liebig* bei der Zersetzung von Chloral mit Kalilauge entdeckt und fast zu gleicher Zeit von *Soubeiran* durch Destillation von Chlorkalklösung mit Alkohol erhalten. Die anästhesierende (einschläfernde) Wirkung desselben wurde 1847 von *Simpson* zuerst beobachtet.

Man kann das Chloroform erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Dichlormethan:



Praktisch dargestellt wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Alkohol.

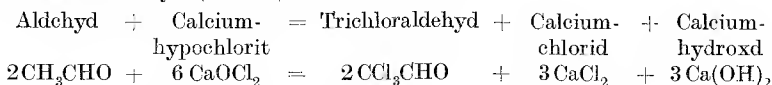
Darstellung. 1. Ein Gemenge von 3 T. Alkohol, 100 T. Wasser und 50 T. Chlorkalk wird in einer kupfernen Blase auf $60-70^\circ$ erwärmt gehalten. Das übergehende

Destillat scheidet sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die untere aus Chloroform besteht. Man reinigt dasselbe zunächst durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, wäscht es zuerst mit Wasser, dann, um die freie Säure zu entfernen, mit dünner Sodalösung, hierauf wieder mehrmals mit Wasser, entwässert es durch Schütteln mit trockenem Calciumchlorid und rektifiziert aus dem Wasserbade.

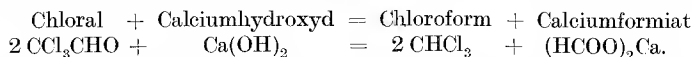
Die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol kann man sich in folgender Weise erklären: Durch das Calciumhypochlorit wird der Alkohol zunächst zu Aldehyd oxydiert.



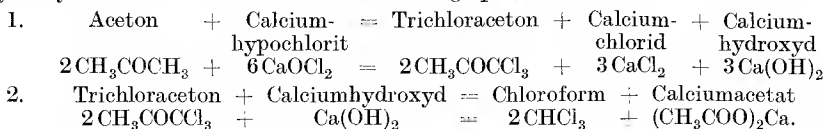
Durch weitere Einwirkung des Calciumhypochlorits wird dann der Aldehyd chloriert, in Trichloraldehyd (Chloral) verwandelt.



Das Chloral wird dann durch das entstandene Calciumhydroxyd zerlegt. Es bildet sich Chloroform und Ameisensaures Calcium.



2. Chloroform wird auch dargestellt durch Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton. Es bildet sich zunächst Trichloraceton, welches durch Einwirkung von Calciumhydroxyd in Chloroform und Calciumacetat gespalten wird:



3. Sehr reines Chloroform wird auch durch Zersetzen des leicht rein zu erhaltenden Chlorals (S. 339) durch Natronlauge dargestellt (Chloralchloroform).



Das aus Alkohol oder Aceton mit Chlorkalk dargestellte Chloroform bedarf einer sehr sorgfältigen Reinigung. Hierzu dient außer der Reinigung durch Destillation 1. das *Pictet*sche Verfahren, nach dem das Chloroform durch Anwendung sehr starker Kälte (-100°) zur Kristallisation gebracht und nach der Trennung von dem flüssig gebliebenen Anteile wieder verflüssigt wird (Chloroform-, *Pictet*“). 2. Das *Anschütz*sche Verfahren. Dieses beruht darauf, daß Salizylid, ein Derivat der Salizylsäure (s. d.) aus Chloroform in großen Kristallen auskristallisiert, welche Kristallchloroform enthalten (ähnlich wie viele Salze Kristallwasser enthalten). Erwärmt man die mit reinem Chloroform gewaschenen Kristalle, so destilliert reines Chloroform über und es hinterbleibt Salizylid, welches wieder von neuem zur Reinigung von Chloroform dienen kann. (Chloroform-, *Anschütz*“ oder Salizylid-Chloroform.)

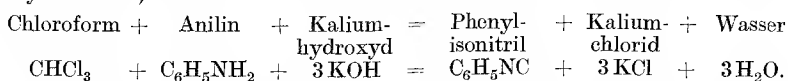
Das Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. Durch starke Abkühlung (unter -70°) kann es kristallisiert erhalten werden. In Wasser ist es so gut wie gar nicht löslich, erteilt demselben aber seinen Geruch und Geschmack. Leicht löslich ist es in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Es ist nicht, wie Äther oder Alkohol, brennbar, mit Alkohol gemischt, verbrennt es jedoch

mit grünlicher Flamme unter Entwicklung von Salzsäure. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird es zersetzt unter Bildung von ameisensaurem Kalium und Kaliumchlorid.



Unter dem Einfluß von Licht und Luft zersetzt es sich langsam; es tritt ein Geruch nach Chlor oder ein diesem ähnlicher Geruch nach Phosgen, COCl_2 , auf; das Chloroform nimmt dabei ferner saure Reaktion an. Ein kleiner Zusatz von Alkohol (0,5 Proz.) ist im stande, diese Veränderungen sehr lange Zeit hinauszuschieben. Aus diesem Grunde hat das Arzneibuch ein Chloroform aufgenommen, welches etwa 1,0 Proz. Alkohol enthält. Reines Chloroform hat nämlich bei 15° das spezifische Gewicht 1,500 und siedet bei $60,5^\circ$. Das von dem Arzneibuche vorgeschriebene Präparat soll ein spezifisches Gewicht von 1,485—1,489 besitzen und zwischen 60 und 62° siedend bzw. vollständig bei dieser Temperatur überdestillieren. Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß ein Alkoholgehalt vorgeschrieben ist. Um die Einwirkung von Luft und Licht abzuschwächen, soll es in gut geschlossenen Gefäßen vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Treffen Chloroformdämpfe mit offenen Flammen zusammen, so entsteht auch Phosgen, welches die Schleimhäute stark reizt.

Wird ein wenig Chloroform mit alkoholischer Kalilauge und schwefelsaurem Anilin erhitzt, so tritt ein widerlicher Geruch nach Isocyanphenyl (Phenylisonitril) auf.

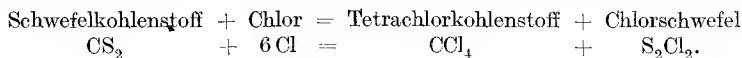


Prüfung. Durch die angegebene Isonitrilreaktion kann eine etwaige Verwechslung mit dem sonst sehr ähnlichen Äthylidenchlorid, CH_3CHCl_2 , welches diese Reaktion nicht gibt, festgestellt werden. — Wasser, welches mit zwei Raumteilen Chloroform durchgeschüttelt wurde, soll blaues Lackmuspapier nicht röten (Ameisensäure, Salzsäure) und, wenn man es auf ein gleiches Volum der volumetrischen Silbernitratlösung schichtet, keine Trübung erzeugen (Chlor, Salzsäure). — Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so soll weder eine Bläuung derselben noch eine violette Färbung des Chloroforms (durch Jod) eintreten (freies Chlor). — Es soll kein Phosgen enthalten, das durch widerlichen, erstickenden Geruch erkannt werden würde. — Werden 20 cem Chloroform mit 15 cem reiner konzentrierter Schwefelsäure in einem mit Glasstopfen versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Gefäß von 3 cm liechem Durchmesser öfter durchgeschüttelt, so soll nach Verlauf einer Stunde eine Färbung der Schwefelsäure nicht eintreten. Das Chloroform verhält sich gegen Schwefelsäure wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe; es wird durch dieselbe nicht verändert, wohl aber werden Chloride des Äthans und des Pentans (Äthylidenchlorid und Amylchlorid, letzteres aus fuseligem Alkohol entstammend) unter Bräunung der Schwefelsäure angegriffen.

In der Technik wird das Chloroform häufig als Auflösungsmittel benutzt, so z. B. zum Lösen von Guttapercha.

Tetrachlormethan, CCl_4 , *Carboneum tetrachloratum*, Tetrachlorkohlenstoff, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform und ist eine diesem in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Siedepunkt 77° , spezifisches Gewicht 1,599.

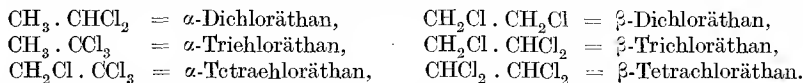
Ein technisches Präparat, welches zur Extraktion von Fetten und Ölen aus Knochen und ölhaltigen Samen, auch als nicht brennbares Fleckenreinigungsmittel an Stelle von Benzin angewendet wird, wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff.



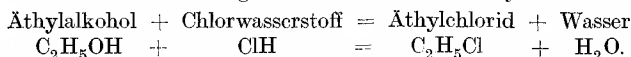
Chlorderivate des Äthans. Es sind nicht weniger als 9 verschiedene Chlorsubstitutionsprodukte des Äthans bekannt.

Monochloräthan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, 2 Dichloräthane $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 2 Trichloräthane $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, 2 Tetrachloräthane $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, Pentaehloräthan C_2HCl_5 und Hexachloräthan C_2Cl_6 .

Bei den Di-, Tri- und Tetrachloräthanen unterscheiden wir α - und β -Verbindungen:

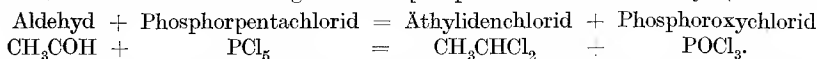


Monochloräthan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, Äthylchlorid, *Aethylium chloratum*, *Aether chloratus*, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Äthylalkohol erhalten:



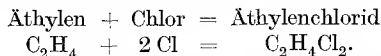
Es ist eine ätherische, bei $+11$ — 12° siedende Flüssigkeit. Das Äthylchlorid wird als Kälteanästhetikum, d. h. zur Erzeugung örtlicher Temperaturniedrigung durch Aufstäuben auf die Haut angewendet.

α -Dichloräthan CH_3CHCl_2 , Äthylidenchlorid, (Äthidenchlorid), *Aethylidenum chloratum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan erhalten, oder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aldehyd (Paraldehyd):



Es bildet sich ferner als Nebenprodukt bei der Chloralfabrikation. Es ist eine farblose, dem Chloroform äußerlich sehr ähnliche Flüssigkeit, die wohl einmal mit diesem verwechselt werden könnte. Beide Körper unterscheiden sich durch die bei Chloroform angegebene Isonitrilreaktion. Siedepunkt 59° , spezifisches Gewicht 1,198. Es wirkt anästhesierend.

β -Dichloräthan, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, Äthylenchlorid, *Aethylenum chloratum*. Liquor hollandicus. Diese auch unter dem Namen „Öl der holländischen vier Chemiker“ bekannte Verbindung entsteht durch direktes Zusammenleiten gleicher Volumen trockenen Chlor- und trockenen Äthylengases. Unter Selbsterwärmung verbinden sich beide Gase zu einer Flüssigkeit.



Das Äthylenchlorid wird mit etwas Sodalösung gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und rektifiziert. Es bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser, wohl aber mit Alkohol, Äther und fetten Ölen mischt. Siedepunkt 85° , spezifisches Gewicht 1,247 bei 18° .

Prüfung auf Säuren, freies Chlor wie bei Chloroform. Es gibt nicht die Isonitrilreaktion.

α -Trichloräthan, CH_3CCl_3 , Methylchloroform, läßt sich auffassen als Chloroform, CHCl_3 , in dem das H-Atom durch die Methylgruppe ersetzt ist. Es entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Äthylchlorid oder Äthylidenchlorid im Sonnenlicht und bildet eine chloroformähnliche Flüssigkeit, die bei $74,5^\circ$ siedet.

Ein Gemisch verschiedener Chlorderivate des Äthans ist der Aether anaestheticus, der durch weitergehende Einwirkung von Chlor auf Äthylchlorid und Äthylidenchlorid erhalten wird und früher Anwendung als Anästheticum fand.

Hexachloräthan, C_2Cl_6 , Perchloräthan, ist das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Äthan. Es bildet farblose Kristalle, die bei 187° schmelzen.

Bromderivate.

Die Bromsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe werden analog den Chlorderivaten gebildet und besitzen die analoge Zusammensetzung. Von ihnen interessiert uns nur das dem Chloroform entsprechend zusammengesetzte Bromoform, CHBr_3 , das Äthylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, und das Äthylenbromid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

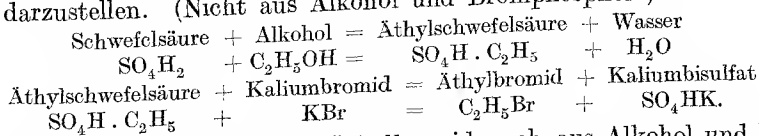
Tribrommethan, CHBr_3 , Bromoformium, Bromoform ist ein völliges Analogon des Chloroforms.

Zur Darstellung wird zunächst Brom in kalte Kalkmilch bis zur Sättigung eingetragen, wodurch Calciumhypobromit, CaOBr_2 , entsteht. Dann wird Aceton hinzugefügt und das Gemisch der Destillation unterworfen. Die Bildung des Bromoforms erfolgt genau wie die des Chloroforms aus Aceton und Chlorkalk, man braucht in die Gleichungen auf S. 310 nur für Calciumhypochlorit Calciumhypobromit einzusetzen. Das mit den Wasserdämpfen überdestillierte Bromoform wird, wie bei Chloroform angegeben, gereinigt, d. h. man wäscht es mit Wasser, dann mit konzentrierter Schwefelsäure, entsäuert mit Sodalösung, entwässert mit geschmolzenem Calciumchlorid und rektifiziert unter Zusatz einer kleinen Menge Mandelöl, das Verunreinigungen zurückhält.

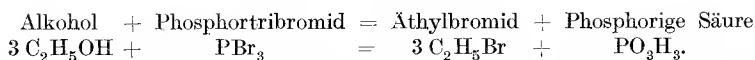
Das Bromoform ist eine schwere, farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit von süßlichem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, leicht in Äther und Weingeist löslich. Siedepunkt $148-150^\circ$. Es wird durch Abkühlung auf 0° fest und schmilzt dann bei $+7^\circ$. Das spezifische Gewicht des reinen Bromoforms ist 2,9045 bei 15° . Da das reine Bromoform sich unter Einwirkung von Licht und Luft leicht zersetzt unter Braunfärbung, so schreibt das Arzneibuch, um diese Zersetzung zu vermeiden, ein Bromoform mit einem Gehalt von etwa 4% Weingeist vor; das spezifische Gewicht dieses officinellen Bromoforms ist 2,829—2,833 bei 15° . — Das Bromoform gibt die Isonitrilreaktion ebenso wie das Chloroform, s. S. 311.

Prüfung. 1. Mit gleichen Raumteilen Bromoform geschütteltes Wasser soll blaues Lackmuspapier nicht sofort röten (freie Säure) und, wenn es vorsichtig auf verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird, eine Trübung nicht hervorrufen (Bromwasserstoff). — 2. Beim Schütteln von 2 cem Bromoform und 2 cem Wasser mit 0,5 cem Jodzinkstärkelösung soll sofort weder die Stärkelösung gebläut, noch das Bromoform violett gefärbt werden (freies Brom, welches aus dem Jodzink Jod frei macht). Beim Schütteln gleicher Mengen Bromoform und konzentrierter Schwefelsäure in einem zuvor mit konzentrierter Schwefelsäure gespülten Glase soll die Schwefelsäure innerhalb 10 Minuten nicht gefärbt werden (fremde Bromverbindungen, zersetzte Präparate, s. Chloroform).

Monobromäthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Äthylbromid, Bromäthyl, Aether bromatus, ist nach der Vorschrift des Arzneibuches durch Destillation einer Mischung von Weingeist, Schwefelsäure und Kaliumbromid darzustellen. (Nicht aus Alkohol und Bromphosphor!)



Für technische Zwecke wird Äthylbromid auch aus Alkohol und Phosphortribromid dargestellt, indem man roten Phosphor in Alkohol suspendiert und Brom zufließen läßt. Hierbei bildet sich aus Brom und Phosphor zuerst Phosphortribromid.



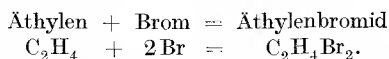
Ein so dargestelltes Präparat kann giftige Verbindungen enthalten (von Arsen herrührend, welches im roten Phosphor meist enthalten ist) und darf deshalb für arzneiliche Zwecke nicht verwendet werden.

Das Äthylbromid ist eine wasserklare, ätherisch riechende Flüssigkeit, spezifisches Gewicht 1,453 bis 1,457, Siedepunkt 38—40°. Es wird der besseren Haltbarkeit wegen mit etwa 1 Proz. Alkohol versetzt und vor Licht geschützt aufbewahrt. Es wird als Anästhetikum benützt.

Prüfung. 5 ccm Äthylbromid, mit 5 ccm Schwefelsäure geschüttelt, dürfen letztere binnen einer Stunde nicht färben (Phosphor- und Schwefelverbindungen, auch Fuselölderivate). — Wasser, welches mit Äthylbromid geschüttelt wurde, reagiere nicht sauer und werde durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt (Bromwasserstoff).

Dibromäthan, C₂H₄Br₂ oder CH₂Br—CH₂Br, Äthylenbromid.

Zur Darstellung leitet man reines Äthylen (s. S. 305) in Brom, welches sich unter Wasser befindet, so lange ein, bis die Farbe des Broms verschwunden und eine fast farblose Flüssigkeit entstanden ist.



Zur Reinigung wird das Äthylenbromid mit erst verdünnter Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und rektifiziert.

Äthylenbromid ist eine schwere farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 130°. Spezifisches Gewicht 2,18.

Jodderivate.

Die Jodsubstitutionsprodukte entstehen im allgemeinen nach denselben Methoden wie die Chlorderivate, jedoch führt die direkte Einwirkung von Jod auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe wegen der reduzierenden Eigenschaften der gebildeten Jodwasserstoffsäure nur bei Anwesenheit von Jodsäure, JO₃H, oder Quecksilberoxyd, HgO, zum Ziel. Erstere setzt sich mit Jodwasserstoffsäure zu Jod um: JO₃H + 5 JH = 3 H₂O + 6 J, letzteres bildet mit ihr unlösliches Merkurijodid, HgJ₂. Von allen Jodderivaten hat für uns nur das dem Chloroform entsprechende Jodoform, CHJ₃, praktisches Interesse.

Trijodmethan, CHJ₃, Jodoformium, Jodoform, wurde 1822 von *Serullas* entdeckt und für Jodkohlenstoff gehalten. Es entsteht bei der Einwirkung von Jod bei Gegenwart von Alkalien auf viele organische Körper, z. B. Alkohol, Aceton, Aldehyd, Milchsäure, Zucker, Dextrin, Eiweiß.

Darstellung. 1. Zu einer Auflösung von 2 T. kristallisierter Soda in 10 T. Wasser setzt man 1 T. Alkohol, erwärmt das Gemisch auf etwa 70° und bringt nun in kleinen Portionen nach und nach 1 T. Jod hinein. Nach jedesmaligem Jodzusatz wird umgeschüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit schießt das Jodoform in kleinen gelben, glänzenden Kristallen an.

Die Bildung des Jodoforms läßt sich durch eine einfache Gleichung nicht ausdrücken, weil eine ganze Reihe von Umsetzungen nebeneinander verlaufen.

Die erhaltenen Kristalle werden mit Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier

abgepreßt und möglichst schnell an einem gegen Licht geschützten Orte getrocknet. Durch Einleiten von Chlor in die Mutterlauge kann man noch weitere Mengen Jodoform erhalten, indem das Chlor aus den Jodsalzen Jod in Freiheit setzt, welches nun wieder Jodoform bilden kann.

2. Ein sehr reines Jodoform erhält man auch durch Zersetzung einer alkalischen alkoholischen Lösung von Kaliumjodid durch den elektrischen Strom unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd.

Das Jodoform bildet zitronengelbe, glänzende, sechseckige Blättchen oder Tafeln, welche fettig anzufühlen sind und einen durchdringenden, safranartigen Geruch verbreiten. Sein spezifisches Gewicht ist fast 2,00. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 120°. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie man aus seinem starken Geruche schließen muß; bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es; rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Ausscheidung von Jod. In Wasser ist es unlöslich, kann aber mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destilliert werden. 1 T. Jodoform löst sich in 50 T. kaltem oder etwa 10 T. siedendem Alkohol, auch in 5,2 T. Äther. Der Geruch des Jodoforms ist ein stark anhaftender. Gefäße, in denen Jodoform enthalten war, reinigt man am besten mit alkoholischer Kalilauge. — Als Mittel, den Geruch zu verdecken, wird namentlich das Cumarin bezw. die Tonkabohne empfohlen, auch Kaffeepulver verdeckt sehr gut den Geruch.

Prüfung. Das Jodoform soll beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. Ein Rückstand könnte von den bei der Bereitung in Anwendung kommenden Alkalien herrühren. — Mit Jodoform geschütteltes Wasser soll nach dem Filtrieren weder durch Silbernitrat (Chloride oder Jodide), noch durch Baryumnitratlösung (Sulfate) getrübt werden.

Dijodoform, C_2J_4 , als Ersatz des Jodoforms empfohlen, ist Tetraiodäthylen und wird durch Einwirkung von Jod auf Dijodacetylen, C_2J_2 , erhalten. Gelbe prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 192°.

Alkohole.

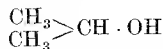
Die Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen dadurch ab, daß in diesen ein oder mehrere H-Atome durch die Hydroxylgruppe —OH ersetzt sind.



Je nach Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Alkohole entweder einwertig (einatmig), oder mehrwertig (mehratomig). Betrachten wir zunächst die einwertigen Alkohole, die sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen herleiten. — Ihre Anzahl wird nach der gegebenen Erklärung mindestens ebenso groß sein müssen als die der möglichen Kohlenwasserstoffe. Sie wird indessen noch bedeutend größer durch eigentümliche Isomerieverhältnisse, die sich für diese Körper ergeben.

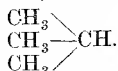
Der vom Methan, CH_4 , sich ableitende Methylalkohol wird die Formel $CH_3 \cdot OH$ besitzen, ebenso kann kein Zweifel sein, daß der vom Äthan, CH_3-CH_3 , sich ableitende Äthylalkohol die Formel $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ haben muß. Anders liegen die Verhältnisse schon beim nächsten Kohlenwasserstoff, bei dem Propan, $CH_3-CH_2-CH_3$. Hier bieten sich uns zwei Möglichkeiten: Entweder können wir die Substitution in einer der beiden CH_3 -Gruppen vornehmen und wir erhalten dann den Körper $CH_3-CH_2-CH_2 \cdot OH$,

oder aber wir können ein H-Atom der CH_2 -Gruppe ersetzen und werden dann zu der Verbindung



gelangen. Beide Körper sind nach unserer Erklärung Alkohole und, weil sie vom Propan sich herleiten, *Propylalkohole*; sie unterscheiden sich voneinander jedoch dadurch, daß der erstere durch Substituierung eines H-Atomes der CH_3 -Gruppe entstanden ist, also die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ enthält, während bei dem anderen die Ersetzung durch die Hydroxylgruppe innerhalb einer CH_2 -Gruppe stattfand und er somit die Gruppe $=\text{CH} \cdot \text{OH}$ enthält.

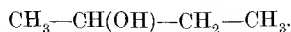
Bei dem nächsten Kohlenwasserstoff, dem Butan, komplizieren sich diese Verhältnisse noch weiter. Das Butan existiert in zwei isomeren Modifikationen, als normales Butan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und als Isobutan



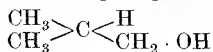
Bei dem normalen Butan befinden wir uns in der gleichen Lage wie beim Propan, wir können die Substitution in einer CH_3 -Gruppe oder in einer der beiden CH_2 -Gruppen vornehmen; wir erhalten im ersten Falle die Verbindung



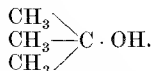
im letzteren die Verbindung



Bei der Ableitung eines Alkohols vom Isobutan gelangen wir zu vollkommen neuen Resultaten. Wir können hier die Substituierung entweder in einer CH_3 -Gruppe oder in der CH-Gruppe vornehmen und gelangen zu den Verbindungen



und



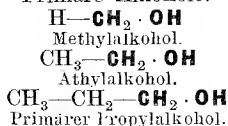
Die letztere Verbindung namentlich erregt unser Interesse deshalb, weil sie aus dem Isobutan durch Substituierung des H-Atomes der CH-Gruppe entstanden ist, mithin die Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$ enthält. — Bei den höheren Kohlenwasserstoffen vergrößert sich die Zahl der möglichen isomeren Alkohole außerordentlich; trotzdem ist es ziemlich leicht, einen Überblick über dieselben zu gewinnen. Wir teilen nämlich alle Alkohole ein in: primäre, sekundäre und tertiäre.

Primäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_3 -Gruppe durch OH; sie enthalten daher die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (primär alkoholische Gruppe).

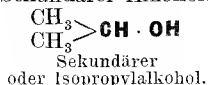
Sekundäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_2 -Gruppe; sie enthalten daher die Gruppe $=\text{CH} \cdot \text{OH}$ (sekundär alkoholische Gruppe).

Tertiäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes in einer CH-Gruppe; sie enthalten daher die Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$ (tertiär alkoholische Gruppe).

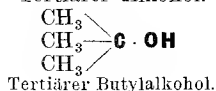
Primäre Alkohole.



Sekundärer Alkohol.



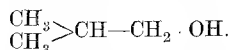
Tertiärer Alkohol.



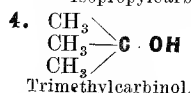
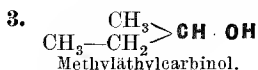
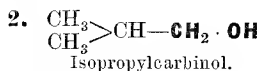
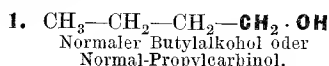
Indessen wäre es trotz dieser Einteilung oft nicht möglich, verschiedene isomere Alkohole scharf auseinanderzuhalten. So existieren beispielsweise zwei primäre Butylalkohole von den Formeln



und

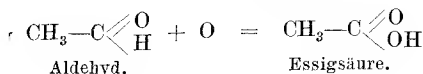
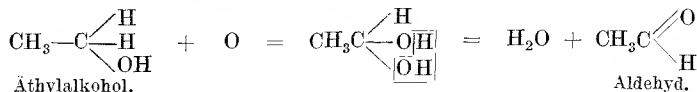


Um diese Isomerien zum Ausdruck zu bringen, leitet man alle einwertigen Alkohole vom Methylalkohol oder Carbinol, CH_3OH , ab. Man kann danach die erstere Verbindung als Normalpropylcarbinol bezeichnen, weil sie Carbinol ist, in welchem ein H-Atom durch den normalen Propylrest $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ ersetzt wurde. Den zweiten Körper benennt man nach dem gleichen Prinzip als Isopropylcarbinol; alle vier Butylalkohole würden danach in folgender Weise auseinanderzuhalten sein:



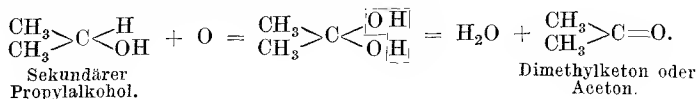
Große Verschiedenheit zeigen primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Den Vorgang der Oxydation können wir uns so vorstellen, daß bei dieser Reaktion die in den alkoholischen Gruppen noch vorhandenen H-Atome nacheinander in OH-Gruppen verwandelt werden. — Sind infolge der Oxydation zwei oder mehrere OH-Gruppen an dem nämlichen C-Atom vorhanden, so tritt Abspaltung von Wasser ein.

Die primären Alkohole gehen bei der Oxydation zunächst in Aldehyde, dann in Säuren über.



Den Aldehyden ist die einwertige Aldehydgruppe $\text{—C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$, den Säuren die einwertige Carboxylgruppe $\text{—C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ eigentümlich.

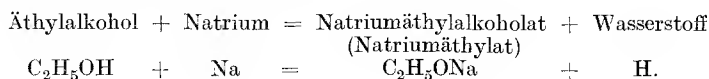
Die sekundären Alkohole werden bei der Oxydation in Ketone umgewandelt, bei weiterer Oxydation zerfällt die Molekel unter Bildung von Säuren mit niederem C-Gehalt.



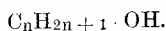
Die Ketone enthalten die charakteristische, zweiwertige Ketongruppe $=C=O$.

Die tertiären Alkohole werden, weil in ihren alkoholischen Gruppen keine H-Atome mehr enthalten sind, bei gemäßigter Oxydation nicht angegriffen, durch starke Oxydation zerfällt die Molekel.

In den Alkoholen ist das H-Atom der Hydroxylgruppe durch Kalium oder Natrium ersetzbar. Es entstehen bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf Alkohole die Alkoholate.



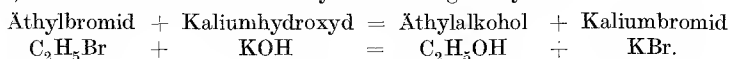
Grenzalkohole.



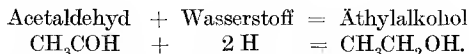
| | | | |
|----------------|---|-----------------|---|
| Methylalkohol | $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ | Hexylalkohole | $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{OH}$ |
| Äthylalkohol | $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ | Heptylalkohole | $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$ |
| Propylalkohole | $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ | Cetylalkohol | $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{OH}$ |
| Butylalkohole | $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$ | Cerylalkohol | $\text{C}_{26}\text{H}_{53} \cdot \text{OH}$ |
| Amylalkohole | $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$ | Melissylalkohol | $\text{C}_{30}\text{H}_{61} \cdot \text{OH.}$ |

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Alkalihydroxyd (KOH, NaOH) in wässriger Lösung (s. S. 304) oder von feuehtem Silberoxyd auf Halogenalkyle.



2. Durch Reduktion der Aldehyde mit naszierendem Wasserstoff (primäre Alkohole).



3. Durch Reduktion der Ketone mit naszierendem Wasserstoff (sekundäre Alkohole).

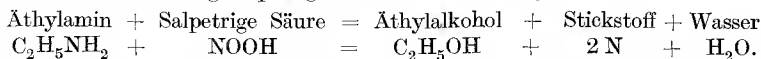


4. Durch Erhitzen von Alkylschwefelsäuren mit Wasser.

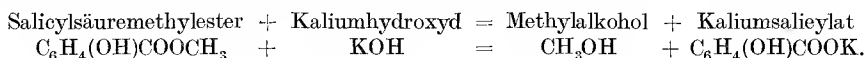


Die Alkylschwefelsäuren können leicht aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} und Schwefelsäure erhalten werden (s. S. 305).

5. Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Alkylamine.



Methylalkohol (Methanol)*, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, Holzgeist, *Alkohol methylicus*, kommt als Salicylsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_3$, im Wintergreenöl, dem Öl von *Gaultheria procumbens*, vor und kann aus diesem durch Verseifen mit Alkalien erhalten werden.



*) Die Namen der Alkohole nach der Genfer Nomenklatur werden gebildet durch Anhängung der Silbe ol an die Namen der Kohlenwasserstoffe, Methan — Methanol etc.

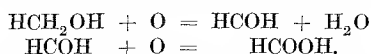
Er findet sich ferner in den flüssigen Produkten der trockenen Destillation des Holzes, dem sogenannten Holzessig.

Gewinnung. Der rohe Holzessig, welcher neben Wasser namentlich Essigsäure, Methylalkohol und Aceton enthält, wird mit Ätzkalk neutralisiert und hierauf der Destillation unterworfen. Essigsaures Calcium bleibt zurück, während Aceton und Methylalkohol übergehen. Das Destillat wird durch wiederholte Destillation mit Ätzkalk entwässert und hierauf mit geschmolzenem Calciumchlorid versetzt. Mit diesem geht der Methylalkohol, nicht aber das Aceton, eine kristallisierende Verbindung ein. Dieselbe wird gesammelt, durch Pressen vom anhaftenden Aceton befreit und dann durch Destillation mit Wasser zersetzt, wobei reiner wäbriger Methylalkohol übergeht, welcher durch wiederholte Destillation, zuletzt mit Ätzkalk, ziemlich wasserfrei erhalten wird.

Der Methylalkohol ist eine farblose, dem gewöhnlichen Alkohol in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Sein spezifisches Gewicht ist 0,814 bei $+4^{\circ}$, er siedet bei 66° . Er ist mit Wasser, Alkohol, Äther in jedem Verhältnis mischbar. Entzündet, verbrennt er mit schwach leuchtender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge.

Mit wasserfreiem Calciumchlorid vereinigt er sich zu der kristallisierenden Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, aus welcher er durch Erhitzen mit Wasser wieder abgeschieden wird. Er gibt nicht die Jodoformreaktion.

Durch Oxydation geht der Methylalkohol zunächst in Formaldehyd, HCOH , und dann in Ameisensäure, HCOOH , über.

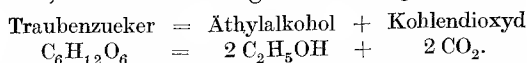


Technische Verwendung findet der Methylalkohol zur Darstellung chemischer Präparate, z. B. von Methylchlorid, CH_3Cl , für Teerfarbenfabriken. Ferner benützt man ihn, da sein Auflösungsvermögen bedeutender ist als das des gewöhnlichen Alkohols, vielfach zur Darstellung von Lacken, Firnissen und Polituren. Rohrer Holzgeist dient zum Denaturieren von Weingeist.

Äthylalkohol (**Äthanol**), $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$, Weingeist, *Spiritus*, *Alkohol*, findet sich in der Natur an organische Säuren gebunden in Form von Estern, in dem ätherischen Öl einiger Umbelliferen, z. B. *Heracleum Sphondylium*. Er entsteht bei der sogenannten geistigen Gärung aus Zuckerarten und ist deshalb der wesentliche Bestandteil unserer gegorenen Getränke, wie Wein, Bier, Met, Branntwein, Rum, Arrak, Kognak, Kumys, Kefir.

Geistige oder alkoholische Gärung.

Unter alkoholischer Gärung verstehen wir die Zerlegung von Zuckerarten in Äthylalkohol und Kohlendioxyd, bewirkt durch die Hefe, *Saccharomyces cerevisiae*, ein Sproßpilz, der einzelne Zellen von etwa 0,01 mm Durchmesser bildet, die kettenförmig aneinandergereiht sind.



Früher nahm man an, daß zur Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd die Lebenstätigkeit, das Wachstum der Hefe erforderlich sei,

neuerdings ist aber festgestellt worden, daß die Hefe ein Ferment, die *Zymase*, erzeugt, welches die Zerlegung der Zuckerarten bewirkt. Dieses Ferment ist in dem aus lebenden zerkleinerten Hefezellen durch Pressen darstellbaren Saft enthalten, und der Hefepreßsaft ist, ohne daß er lebende Hefezellen enthält, imstande, Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen. Außer Alkohol und Kohlensäure entstehen bei der Gärung immer noch verschiedene Nebenprodukte. Etwa 6 Proz. des Zuckers geben nicht Alkohol und Kohlensäure, sondern Glycerin, Bernsteinsäure und Fuselöle (höhere Alkohole, besonders Amylalkohol).

Nicht alle Zuckerarten werden durch das Hefeferment direkt zerlegt.

Traubenzucker, Fruchtzucker und Malzzucker werden direkt vergoren.

Rohrzucker wird durch ein ebenfalls von der Hefe erzeugtes Ferment, Invertin, in Traubenzucker und Fruchtzucker verwandelt (invertiert) und dann vergoren.

Milchzucker wird durch die Hefefermente nicht verändert.

Auch Stärke (stärkehaltiges Getreide oder Kartoffeln) kann zur Gewinnung von Alkohol dienen, wenn man die Stärke in gärungsfähige Zuckerarten umwandelt. Hierzu dient ein Ferment, welches beim Keimen der Gerste entsteht und im Malz enthalten ist, die sogenannte *Diastase*.

Gewinnung alkoholischer Getränke.

Wein. Der Traubensaft (Most) enthält Traubenzucker, der durch die Hefe direkt vergoren wird. Durch Destillation von Wein erhält man den Kognak (Spiritus e vino).

Bier. Gerste wird angefeuchtet und keimen gelassen. Wenn die Keime eine gewisse Länge erreicht haben (einige Zentimeter), wird die gekeimte Gerste gedarrt und die Keime werden abgesiebt. Die gekeimte und gedarrte Gerste, welche sich äußerlich wenig verändert hat, wird als Malz bezeichnet. Das Malz enthält das beim Keimen der Gerste entstandene Ferment *Diastase*. — Das gemahlene Malz wird dann mit Wasser angerührt auf etwa 60° erwärmt (Maischen). Hierbei wird die Stärke der Gerste durch die Wirkung der Diastase in gärungsfähigen Zucker (Maltose, Malzzucker) übergeführt. Dann wird die Mischung gekocht, die abfiltrierte Flüssigkeit, die Würze, mit Hopfen gekocht und nach nochmaligem Filtrieren stark abgekühlt. Die kalte Würze wird dann in Gärbottichen mit Hefe versetzt und bei niedriger Temperatur (4—8°) vergoren (untergäriges Bier). Nach vollendeter Gärung wird die vergorene Flüssigkeit von der am Boden abgesetzten Hefe abgelassen und zur völligen Klärung in großen Fässern gelagert. Durch Vergärung bei höherer Temperatur (15—20°) erhält man das obergärige Bier, bei welchem die Hefe während der Gärung oben auf der Flüssigkeit schwimmt.

Kornbranntwein. Getreide (Roggen, Gerste, Mais etc.) wird gemahlen, mit Malz gemischt eingemaischt, die Flüssigkeit nach der Verzuckerung der Stärke vergoren und der Destillation unterworfen.

Arrak wird in ähnlicher Weise wie Kornbranntwein aus Reis gewonnen.

Rum wird durch Vergärung von Zuckerrohrmelasse und nachfolgende Destillation gewonnen.

Kirschen- und Zwetschenbranntwein erhält man durch Vergärung der gequetschten Früchte und nachfolgende Destillation.

Met ist eine vergorene Lösung von Bienenhonig.

Gewinnung von Alkohol aus Kartoffeln.

Die Hauptmenge des in Deutschland erzeugten Alkohols wird aus Kartoffeln gewonnen. Kartoffeln werden gewaschen, gekocht, zerkleinert und mit Wasser zu einem Brei angemengt. Letzterer wird bei etwa 50—60° mit ungefähr 5 Proz. gekeimter Gerste, Malz, versetzt, „eingemaischt“ und dieser Einwirkung etwa 12 Stunden lang ausgesetzt. Die Diastase des Malzes verwandelt hierbei die Stärke der Kartoffeln in gärungsfähigen Zucker (Maltose, Malzzucker). Ist dieser Vorgang beendet, so setzt man der „Maische“ Hefe zu und läßt die Gärung bei etwa 15—20° verlaufen.

Die als Nebenprodukt auftretende Kohlensäure wird zuweilen zur Darstellung von Bleiweiß und technischem Natriumbikarbonat benützt. Ist der Gärungsprozeß beendet, was man am Aufhören der Kohlensäureentwicklung in den Gärbottichen erkennt, so wird die „weingare Maische“ der Destillation aus eigentümlich konstruierten Apparaten (sogenannten Kolonnenapparaten, *Dephlegmatoren*) unterworfen. (Die Maische wird „gebrannt“.) Die Apparate sind im wesentlichen nichts anderes als Destillierapparate mit sehr hohem Helm. Durch Anwendung derselben erzielt man, daß hauptsächlich Alkoholdämpfe übergehen, während die leichter kondensierbaren Wasserdämpfe beim Aufsteigen in dem hohen Helm zu Wasser kondensiert werden, welches wieder in die Blase zurückfließt. Mit guten Apparaten kann direkt ein Alkohol von 90—94 Proz. erhalten werden. In der Blase bleibt die *Schlempe* (das *Phlegma*) zurück, welche meist als Viehfutter verwendet wird.

Der so erhaltene *Rohspiritus* ist aber, von seinem Wassergehalt abgesehen, noch nicht rein; er enthält noch die bei der Gärung durch besondere Pilzarten gleichzeitig gebildeten *Fuselöle* — Gemenge von Homologen des Äthylalkohols, namentlich Amylalkohol. — Um diese zu entfernen, wird er durch Kohlefilter filtriert und hierauf einer nochmaligen sorgfältigen Rektifikation unterzogen. — Die zuerst übergehenden Anteile, der „Vorlauf“, enthalten etwas Aldehyd, welcher sich durch den auf der Kohle verdichteten Sauerstoff gebildet hatte. Die mittleren Anteile kommen als *Sprit* oder rektifizierter Weingeist in den Handel, die letzten Partien (der *Nachlauf*) enthalten die schwerer flüchtigen *Fuselöle*. Aus dem rektifizierten Alkohol wird fast wasserfreier *Alkohol absolutus* von 99—99,5 Proz. Gehalt durch Destillation über frisch gebranntem Kalk, oder geglühter Pottasche, oder entwässertem Kupfervitriol gewonnen. Ganz wasserfrei ist der Alkohol schwer zu bekommen und seiner wasseranziehenden Eigenschaften wegen noch schwerer zu erhalten.

Der wasserfreie Alkohol bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von schwach weingeistigem Geruche. Mit Wasser, Äther, Chloroform, Glycerin und vielen anderen Substanzen ist er in jedem Verhältnis klar mischbar. Beim Mischen mit Wasser tritt Erwärmung und Kontraktion, d. h. Volumverminderung ein. 58 Vol. Alkohol und 54 Vol. Wasser geben beim Mischen nur 108 Vol. verdünnten Alkohol. — Der Siedepunkt liegt bei 78,5°, das spezifische Gewicht ist bei 20° = 0,789. Durch Einwirkung großer Kälte (—100°) wird der Alkohol dickflüssig. Durch Abkühlung in verdunstender flüssiger Luft kann er in Form großer, dem Kandiszucker ähnlicher Kristalle erhalten werden.

In chemischer Hinsicht zeigt der Äthylalkohol (Weingeist) alle Eigenschaften eines primären Alkohols. Durch Oxydation geht er zunächst über

in den zugehörigen Aldehyd, *Acetaldehyd*, CH_3CHO , bei weiterer Oxydation wird er in *Essigsäure*, CH_3COOH , verwandelt.

Reaktion auf Alkohol. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird destilliert und das Destillat mit kleinen Mengen Jod und Natriumcarbonat schwach erwärmt. Ist Alkohol zugegen, so tritt Jodoformbildung ein.

Pharmazeutisch wichtig ist die Eigenschaft des Alkohols, eine große Anzahl von Substanzen in Lösung zu bringen. Man benützt ihn daher zur Darstellung von Tinkturen, zur Auflösung von Harzen und einer Reihe chemischer Substanzen, z. B. Jod, Salicylsäure, Benzoesäure, Kampher u. a. m. Auf seine Eigenschaft, Wasser begierig aufzunehmen, gründet sich seine Verwendung zu Konservierungszwecken (z. B. für anatomische Präparate). Er wirkt dadurch konservierend, daß er den Geweben Wasser entzieht und auf diese Weise Fäulnis unmöglich macht. Aus demselben Grunde ist er für niedere Organismen ein Gift. — Alkohol ist brennbar, die Flamme ist wenig leuchtend, erzeugt aber hohe Hitze. Alkoholdämpfe geben mit Luft explosive Gemenge (*Spiritusmotoren*), weswegen beim Handtieren mit Alkohol Vorsicht anzuempfehlen ist.

Was hier vom wasserfreien Alkohol gesagt ist, gilt mehr oder minder auch von den im Handel vorkommenden Alkoholsorten, welche zwischen 4 und 20 Proz. Wasser enthalten. Solche wäßrige Alkohole nennt man in der Praxis *Alkohol* und *Weingeist*, während der absolute Alkohol ein seltener benütztes Präparat ist.

Der Wert einer alkoholischen Flüssigkeit richtet sich nach ihrem Gehalt an absolutem Alkohol. Derselbe wird in der Praxis durch sogenannte *Alkoholometer* festgestellt. Diese sind gläserne Spindeln, welche auf Ermittlung des spezifischen Gewichtes basiert sind, an Stelle der Angabe des spezifischen Gewichtes aber direkt den Prozentgehalt anzeigen. Am gebräuchlichsten sind gegenwärtig zwei Instrumente: 1. *Alkoholometer nach Richter*. Die Grade geben an, wieviel Gewichtsprozent an absolutem Alkohol vorhanden sind. 2. *Alkoholometer nach Tralles*. Sie geben den Gehalt in *Volumprozent* an.

Das Arzneibuch hat Alkohol mit verschiedenem Wassergehalt als *Alkohol absolutus*, *Spiritus* und *Spiritus dilutus* aufgenommen.

Alcohol absolutus, absoluter Alkohol, wird hergestellt, indem man 96prozentigen Alkohol des Handels mit frisch gebranntem Kalk digeriert und alsdann destilliert. Bei der ganzen Operation ist die Anziehung von Wasser durch Verschlüsse von Ätzkalk, Calciumchlorid oder Natronkalk zu verhindern.

Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt $78,5^{\circ}$, spezifisches Gewicht 0,796—0,800, entsprechend einem Gehalt von 99,7—99,4 Volumprozent oder 99,6—99,0 Gewichtsprozent. — Wegen der stark *hygroskopischen* Eigenschaften ist der absolute Alkohol in kleineren, völlig trockenen Gefäßen, welche mit guten Korken verschlossen sind, aufzubewahren. Die *Prüfung* auf Reinheit ist die gleiche, wie unter *Spiritus* angegeben.

Spiritus, *Weingeist*, ist ein farbloser, klarer, möglichst fuselfreier Alkohol von 90—91,2 Volumprozent oder 85,6—87,2 Gewichtsprozent. Sein spezifisches Gewicht ist = 0,830—0,834.

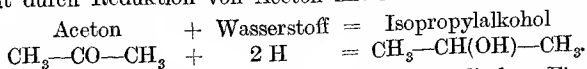
Prüfung. Er soll mit Wasser in jedem Verhältnis klar mischbar sein. Eine Trübung könnte durch aus den Lagerfässern herrührende Extraktivstoffe verursacht werden. — Werden 10 cem Spiritus mit 0,2 cem Kalilauge bis auf etwa 1 cem verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, so soll kein Geruch nach Fuselöl auftreten (*Göbels* Reaktion auf Fuselöl). — 10 cem Weingeist sollen sich, mit 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, selbst beim Erwärmen weder trüben noch färben (reduzierende Verunreinigungen, namentlich Aldehyd). — Wird auf 5 cem konzentrierte reine Schwefelsäure ein gleiches Volumen Alkohol vorsichtig geschichtet, so darf die Berührungszone keine rote Färbung zeigen (Melassespirit, derselbe zeigt außerdem meistens einen unangenehmen Geruch und ist unter allen Umständen für den Arzneigebrauch zu verwerfen). — Werden 10 cem Spiritus mit 1 cem Kaliumpermanganatlösung versetzt, so soll die rote Färbung vor Ablauf von 20 Minuten nicht in Gelb übergehen (Aldehyd). — Durch Schwefelwasserstoffwasser darf der Spiritus nicht gefärbt werden, widrigenfalls er Metalle, namentlich Kupfer, enthält; eine auf Zusatz von Ammoniak entstehende Färbung könnte Gerbsäure anzeigen. — Endlich soll der Spiritus beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Spiritus dilutus wird durch Mischen von 7 T. Spiritus mit 3 T. destilliertem Wasser dargestellt. Sein spezifisches Gewicht ist = 0,892—0,896, was einem Gehalte von 68—69 Volumprozenten oder 60—61 Gewichtsprozenten entspricht.

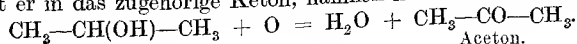
Propylalkohole (Propanole), $C_3H_7 \cdot OH$.

1. Der normale Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2OH$, entsteht in kleiner Menge bei der Gärung der Zuckerarten und kann aus den Fuselölen, besonders aus Weinfuselöl, durch fraktionierte Destillation abgeschieden werden. Er bildet eine angenehm riechende, dem gewöhnlichen Alkohol ähnliche Flüssigkeit, die bei 97° siedet. Spezifisches Gewicht = 0,813 bei 13° . Er ist in Wasser leicht löslich, kann aber aus diesen Lösungen durch Salze, z. B. Calciumchlorid, abgeschieden werden (Unterschied vom Äthylalkohol). Bei der Oxydation liefert er zunächst Propionaldehyd, CH_3CH_2CHO , und schließlich Propionsäure, CH_3CH_2COOH .

2. Der Isopropylalkohol, $CH_3-CH(OH)-CH_3$, oder sekundäre Propylalkohol entsteht durch Reduktion von Aceton mit naszierendem Wasserstoff.



Er ist dem normalen Propylalkohol in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch seinen Siedepunkt (85°). — Bei der Oxydation geht er in das zugehörige Keton, nämlich in Aceton über.



Butylalkohole (Butanole), $C_4H_9 \cdot OH$.

Von den vier möglichen Isomeren haben für uns nur zwei praktische Wichtigkeit: der normale Butylalkohol und das Isopropylcarbinol.

Normaler Butylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$, n-Propylcarbinol, entsteht durch Reduktion von n-Buttersäure mit naszierendem Wasserstoff. Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 117° siedet. Er löst sich in der 12fachen Raummenge Wasser mittlerer Temperatur auf, wird aber durch Salze aus diesen Lösungen wieder abgeschieden (ausgesalzen). Bei der Oxydation geht er zuerst in Butyraldehyd, $CH_3CH_2CH_2CHO$, und dann in normale Buttersäure, $CH_3CH_2CH_2COOH$, über.

Isopropylcarbinol, $(CH_3)_2CH-CH_2OH$, kommt im Fuselöl des Kartoffelspiritus vor und kann durch fraktionierte Destillation aus diesem erhalten werden. Er bildet eine fuselig riechende Flüssigkeit, die bei $108-109^\circ$ siedet. In wässriger Lösung verhält er sich wie der vorige. Bei der Oxydation liefert er zunächst Isobutyraldehyd, $(CH_3)_2CH-CHO$, dann Isobuttersäure, $(CH_3)_2CHCOOH$.

Wassergehalt erniedrigt, durch Gegenwart von Gärungsamylalkohol erhöht. — 20 ccm der 5prozentigen wäßrigen Lösung sollen 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung in 10 Minuten nicht entfärben (Gärungsamylalkohol, Aldehyd). Die 5prozentige Lösung, mit Silbernitrat und etwas Ammoniak 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, darf keine Reduktion des Silbersalzes geben (Aldehyd).

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Von den höheren Alkoholen dieser Reihe mögen hier noch die folgenden Erwähnung finden:

Normaler Octylalkohol, $C_8H_{17} \cdot OH$, kommt als Essigsäureester vor im ätherischen Öl von *Heracleum Sphondylium*, und als Buttersäureester im Öl von *Pastinaca sativa* und *Heracleum giganteum*.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{33} \cdot OH$, ist als Palmitinsäurecetylster der Hauptbestandteil des Walrats und kann aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen werden. Er bildet eine weiße, kristallinische Masse, die bei 55° schmilzt und unzersetzt destilliert werden kann.

Cerylalkohol, $C_{26}H_{53} \cdot OH$, bildet als Cerotinsäurecerylster den Hauptbestandteil des chinesischen Wachses und kann aus diesem durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen werden. Er bildet weiße, kristallinische Massen, die bei 79° schmelzen.

Melissylalkohol, $C_{35}H_{61} \cdot OH$, ist als Palmitinsäuremelissylester im Bienenwachs (*μέλισσα*, melissa, Biene) enthalten und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalilauge dargestellt. Er bildet weiße, kristallinische Massen, die bei 88° schmelzen.

Ungesättigte Alkohole.

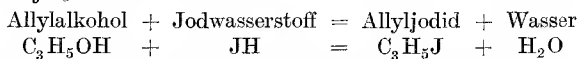
Sie können von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen in gleicher Weise abgeleitet werden wie die vorhergehenden Alkohole von den Grenzkohlenwasserstoffen. Praktisches Interesse für uns hat nur der Vinylalkohol, C_2H_3OH , und der Allylalkohol, C_3H_5OH .

Vinylalkohol (Äthenol), $C_2H_3 \cdot OH$ oder $CH_2=CHOH$ ist in kleiner Menge häufig im Äther enthalten, besonders wenn derselbe längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesen ist (also in nicht gut verschlossenen Flaschen). Er entsteht aus dem Äther durch Oxydation. Gleichzeitig bildet sich Wasserstoffsuperoxyd.

Allylalkohol, (Propenol), $C_3H_5 \cdot OH$ oder $CH_2=CH-CH_2OH$.

Ein Gemenge von 4 T. Glycerin und 1 T. Oxalsäure wird anfangs langsam, dann schnell erhitzt. Unter Kohlensäureentwicklung destilliert Allylalkohol über, der durch mehrfache Rektifikation rein erhalten wird (vgl. Ameisensäure S. 347).

Der Allylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend (wie Senföl) riechende Flüssigkeit, die bei $96-97^{\circ}$ siedet. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff gibt er Allyljodid, C_3H_5J ,

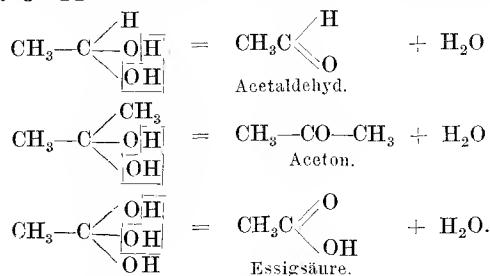


welches zur Darstellung des künstlichen Senföles benutzt wird. — Bei der Oxydation gibt er zuerst den zugehörigen Aldehyd, $CH_2=CH-CHO$, Aerolein, bei weiterer Oxydation Acrylsäure, $CH_2=CH-COOH$.

Mehrwertige Alkohole.

Mehrwertige Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen in der Weise ab, daß mehrere H-Atome durch Hydroxylgruppen, $-OH$, ersetzt sind. Bedingung ist dabei, daß die Hydroxylgruppen an verschiedenen C-Atomen stehen. Versuchen wir z. B. zwei Wasserstoffatome an einem

C-Atom durch Hydroxyl zu ersetzen, so tritt eine Abspaltung von Wasser ein und es bildet sich kein Alkohol, sondern ein Aldehyd oder ein Keton. Bei drei Hydroxylgruppen an einem C-Atom würde eine Säure entstehen.



Ein mehrwertiger Alkohol muß deshalb mindestens ebensoviele C-Atome wie Hydroxylgruppen enthalten, und der erste zweiwertige Alkohol leitet sich deshalb vom Äthan, der erste dreiwertige vom Propan ab u. s. w.

Bei den mehrwertigen Alkoholen unterscheiden wir ebenso wie bei den einwertigen primäre alkoholische Gruppen ($-\text{CH}_2\text{OH}$), sekundäre ($=\text{CHOH}$) und tertiäre $\equiv\text{COH}$.

In ihrem chemischen Verhalten folgen die mehrwertigen Alkohole vollkommen den Regeln, die wir bei den einwertigen Alkoholen kennen gelernt haben. Die primär alkoholischen Gruppen ($-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$) gehen bei gemäßigter Oxydation in Aldehydgruppen, $-\text{CHO}$, bei energischer Oxydation in Carboxylgruppen, $-\text{COOH}$, über. Die sekundär alkoholischen Gruppen $=\text{CH}\cdot\text{OH}$ werden durch die Oxydation in Ketongruppen ($=\text{C}=\text{O}$) umgewandelt, die tertiär alkoholischen Gruppen bleiben unverändert oder bedingen einen Zerfall der Molekel.

Zweiwertige Alkohole, Glycole.

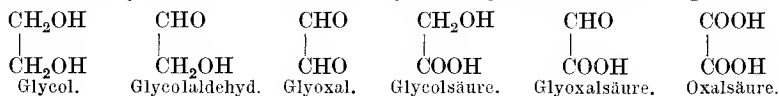
Von diesen besitzt nur ein einziger, und zwar das Äthylenglycol, praktische Wichtigkeit.

Äthylenglycol (Äthandiol), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ oder $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$. Man erhält dasselbe durch Kochen von Äthylenbromid mit Kaliumcarbonatlösung.



Es bildet eine farblose, bei $197,5^\circ$ siedende Flüssigkeit von süßem Geschmack (daher der Name Glycol). Mit Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältnisse klar mischbar, in Äther dagegen ist es nahezu unlöslich.

Bei der Oxydation liefert das Glycol folgende Verbindungen:



Dreiwertige Alkohole.

Der einzige dreiwertige Alkohol, der für uns in Frage kommt, ist das sich vom Propan ableitende Trioxypropan oder das Glycerin.

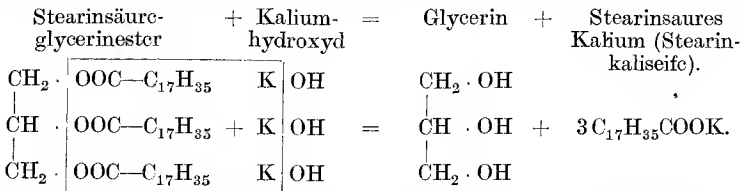


Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ oder $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$, Trioxypropan (Propantriol), **Glycerinum**, Ölsüß, bildet an Fettsäuren gebunden (Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure u. s. w.) als Fettsäureglycerinester einen Bestandteil der vegetabilischen und animalischen Fette. Das Glycerin bildet sich ferner in kleinen Mengen auf noch unaufgeklärte Weise bei der alkoholischen Gärung; es ist daher ein normaler Bestandteil unserer gegorenen Getränke. Naturwein enthält 0,5–0,8 Proz. Glycerin.

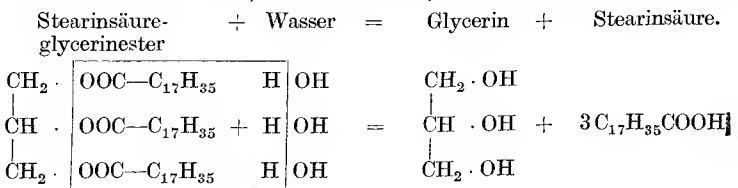
Das Glycerin wurde 1779 von *Scheele* bei der Darstellung von Bleipflaster entdeckt und als Ölsüß bezeichnet. Den Namen Glycerin (von γλυκύς, glüküs, süß) erhielt es später von *Chevreul*.

Darstellung. Dargestellt wird das Glycerin aus den natürlichen Fetten und Ölen, welche durchschnittlich etwas mehr als 10 Proz. Glycerin, an Fettsäuren gebunden, enthalten.

Durch Kochen mit starken Basen, z. B. NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ werden die Fettsäureglycerinester (also die Fette und Öle) gespalten oder „verseift“; es bilden sich hierbei der zugehörige Alkohol (das Glycerin) und die betreffenden Salze der Fettsäuren (K, Na, Ca-Salze = Seifen, Pb-Salz = Pflaster).

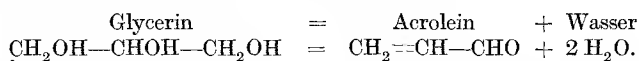


In der Tat wurde das Glycerin früher ausschließlich in der Weise gewonnen, daß man die Fette und Öle mit starken Basen verseifte. Die von den erhaltenen Seifen getrennte Unterlage wurde eingengt und aus ihr das Glycerin durch Destillation abgeschieden. Diese Methode kommt indessen jetzt nur noch in denjenigen Fällen in Betracht, in denen das Glycerin als Nebenprodukt bei der Seifenfabrikation (Saponifikationsglycerin) gewonnen wird. — Die weitaus größten Mengen werden augenblicklich bei der Stearinsäurefabrikation (zu Stearinkerzen) erhalten. Es werden die Fette hierbei nicht mit ätzenden Alkalien, sondern durch überhitzten Wasserdampf zerlegt. Dies hat den Vorteil, daß nicht die Seifen, aus denen man früher durch mineralische Säuren die Fettsäuren abschied, erhalten werden, sondern direkt die Fettsäuren selbst.



Die nach dem Verseifungsprozeß mit Wasserdampf auf der Unterlage schwimmenden freien Fettsäuren werden mechanisch entfernt. Die Unterlage wird bei niedriger Temperatur (im Vakuum) eingedampft, bis sie das spezifische Gewicht 1,15 zeigt, alsdann mittels gespannter Wasserdämpfe auf 110° erhitzt. Es destillieren nun mit dem Wasser bei dieser Temperatur alle flüchtigen Fettsäuren über. Sobald das Destillat nicht mehr sauer reagiert, wird die Temperatur der überhitzten Wasserdämpfe auf 180° gesteigert. Es destilliert nun mit den übergelassenen Wasserdämpfen reines Glycerin. Durch systematische Kühlvorrichtungen gelingt es, in dem ersten Kühlbehälter fast wasserfreies reines Glycerin zu kondensieren, die nächsten Kühlbehälter enthalten mehr oder minder wasserhaltiges Glycerin, welches durch Erhitzen im Vakuum konzentriert wird.

Das reine, wasserfreie Glycerin ist eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit von rein süßem Geschmack. Das spezifische Gewicht ist = 1,264 bei 15°. An der Luft verändert es sich chemisch nicht, es zieht aber allmählich Feuchtigkeit an und wird spezifisch leichter. Die hygroroskopischen Eigenschaften des Glycerins sind der Grund, weshalb dasselbe, auf die Haut gebracht, lästiges Brennen erzeugt; zum kosmetischen Gebrauch sollte daher stets nur verdünntes Glycerin (mit 30 Proz. H₂O) abgegeben werden. Aus dem gleichen Grunde dient das Glycerin als Konservierungsmittel für mancherlei Präparate; es entzieht den Geweben Wasser und macht dadurch Fäulnis unmöglich. — Stark abgekühltes reines Glycerin erstarrt, namentlich wenn es häufigen Erschütterungen ausgesetzt war, bisweilen zu einer einzigen Kristallmasse. Ein Glycerinkristall genügt, um eine große Quantität abgekühlten Glycerins beim Hineinwerfen augenblicklich kristallinisch erstarren zu lassen. — In ganz reinem Zustande kann das Glycerin ohne Zersetzung erhitzt werden; es destilliert dann bei 290°. Enthält es aber auch nur geringe Mengen von Verunreinigungen, so zersetzt es sich beim Erhitzen zum Teil schon unterhalb 290° in Acrolein und Wasser.



Der Glycerindampf ist brennbar (man kann Glycerin mittels Dochtes in Lampen brennen), ebenso die Zersetzungsprodukte des Glycerins, so daß sowohl beim Verflüchtigen als auch beim Verbrennen das Glycerin keinen Rückstand hinterläßt. Mit Wasser oder Alkohol läßt es sich in jedem Verhältnis klar mischen; nicht aber mit Äther, Chloroform und fetten Ölen. Für eine ganze Reihe von Substanzen erweist es sich als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, z. B. für Phenol, Salicylsäure, Tannin, Alkaloide u. a. m.

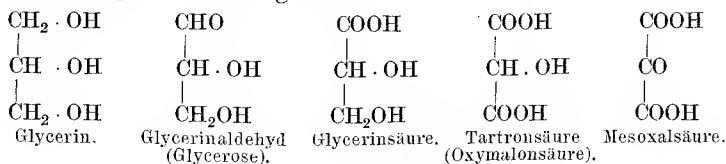
Die wertvollen Eigenschaften des Glycerins, nämlich: daß es namentlich in wasserhaltigem Zustande nicht fest wird, daß es ferner weder verdampft noch an der Luft sich verändert, außerdem seine konservierenden Eigenschaften, haben es zu einem in vielen Zweigen der Technik gebrauchten Stoff gemacht. Man benützt es unter anderem zum Füllen der Gasuhren; als Zusatz zum Modellierten, um das Erhärten desselben zu verhindern; als Zusatz zu Pergamentpapier, um dasselbe geschmeidig zu machen; als Zusatz zu kosmetischen Präparaten, zum Konservieren und Einschließen

von anatomischen und mikroskopischen Präparaten; zum Konservieren von Arzneistoffen, z. B. *L y m p h e*; zur Aufnahme von Fermenten, z. B. *Pepsin*. Mit Leim zusammen dient es zur Herstellung von Massen für Buchdruckerwalzen und für Hektographen; mit Mennige oder Bleiglätte gibt es Kitte von großer Plastizität. Von hervorragender Wichtigkeit ist es endlich für die Fabrikation von Nitroglycerin und Dynamit.

Das Glycerin des Arzneibuches ist reines, 14—16 Proz. Wasser enthaltendes Glycerin. Es verhält sich im allgemeinen ebenso wie das wasserfreie Glycerin. Das spezifische Gewicht ist 1,225—1,235.

Prüfung. Mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt, werde es weder durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Ammoniumoxalat (Kalk) oder Calciumchloridlösung (Oxalsäure) verändert. — In einer offenen Schale bis zum Sieden erhitzt und entzündet, sollen 5 g Glycerin, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen (Calciumsalze, Alkalien). — Wird eine Mischung aus 1 g Glycerin und 1 cem Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade auf 60° erwärmt und dann sofort mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so soll innerhalb 5 Minuten in der Mischung weder eine Färbung, noch eine braunschwarze Ausscheidung stattfinden (Acrolein). — Wird 1 cem Glycerin mit 3 cem Zinnchlorürlösung versetzt, so soll im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). — 1 cem Glycerin mit 1 cem Natronlauge erhitzt, soll sich weder bräunen (Zucker), noch Ammoniakgeruch oder Leimgeruch verbreiten (Ammoniaksalze, Gelatine, Leim etc.). — Mit verdünnter Schwefelsäure schwach erwärmt, soll es keinen ranzigen Geruch geben (Buttersäure).

Bei der Oxydation des Glycerins gehen die primären Alkoholgruppen in Aldehydgruppen und dann in Carboxylgruppen über, die sekundäre Alkoholgruppe in eine Ketongruppe. Es sind nicht weniger als elf verschiedene Oxydationsstufen des Glycerins möglich, welche aber nur zum Teil bekannt sind. Die wichtigsten sind folgende:



Vierwertige Alkohole.

Erythrit, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ oder $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4$, Phyeit (Butantetrol). Dieser sich vom normalen Butan ableitende vierwertige Alkohol kommt in freiem Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. In Form von Verbindungen ist er namentlich in einigen Farneflechten und Algen, z. B. in *Rocella Montagnei* gefunden. Er kristallisiert in großen, weißen, quadratischen Kristallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und süßen Geschmack besitzen. Bei der Oxydation liefert er Erythritsäure und Mesoweinsäure.

Fünfwertige Alkohole.

Arabit, $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, (Pentanpentol), ein vom normalen Pentan sich ableitender fünfwertiger Alkohol, entsteht durch Reduktion der Zuckerart Arabinose. Er bildet kleine, farblose, süßschmeckende Nadeln. Isomer mit dem Arabit ist der Adonit, im blühenden Kraute von *Adonis vernalis* enthalten; ferner der Rhamnit, der durch Reduktion von Rhamnose entsteht und der Xylit, den man durch Reduktion von Xylose erhält.

Sechswertige Alkohole.

Mannit, $C_6H_8(OH)_6$ (*Hexanhexol*), bildet den Hauptbestandteil der *Manna*, des eingetrockneten Saftes von *Fraxinus ornus*. Er entsteht ferner bei der sogenannten schleimigen Gärung verschiedener Zuckerarten und wird in der Regel bei der Milchsäuregärung in geringen Mengen gebildet (s. S. 361). Praktisch wird er gewonnen, indem man die natürliche Manna, welche etwa 30 Proz. Mannit enthält, mit Alkohol auskocht und das Filtrat zur Kristallisation bringt. Der Mannit kristallisiert in feinen glänzenden Nadeln oder derben rhombischen Prismen. Schmelzpunkt 166° . In Wasser und in heißem Alkohol ist er leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol, in Äther ist er unlöslich; die wäßrige Lösung schmeckt rein süß. Durch Oxydation liefert er zuerst *Mannitsäure*, $C_6H_{12}O_7$, dann *Zuckersäure*, $C_6H_{10}O_8$. Durch Reduktion geht er in normales Hexan über. Es folgt daraus, daß der Mannit ein Derivat des normalen Hexans ist.

Dulcit, $C_6H_8(OH)_6$, ist mit dem Mannit isomer und kommt namentlich in der von Madagaskar stammenden *Dulcit-Manna* vor, aus welcher er durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird. Er entsteht bei der Reduktion einiger Zuckerarten, z. B. der *Lactose*. Durch Oxydation wird er in die der Zuckersäure isomere *Schleimsäure*, $C_6H_{10}O_8$, verwandelt.

Sorbit, $C_6H_8(OH)_6$, ist ein in den Vogelbeeren (Früchten von *Sorbus aucuparia*) vorkommender sechswertiger Alkohol.

Äther.

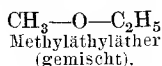
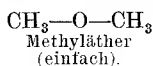
Von den Alkoholen können wir eine Reihe von Verbindungen ableiten, indem wir das H-Atom der Hydroxylgruppe durch ein Alkylradikalersetzen,



oder indem wir annehmen, daß zwei Molekeln eines Alkoholes unter Austritt von Wasser sich vereinigt haben.

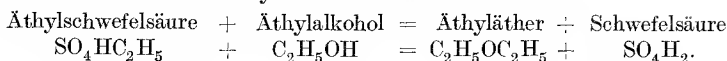


Wie die Alkohole die Hydroxyde der Alkylradikale sind (vergleichbar den Metallhydroxyden $C_2H_5OH - KOH$), so sind die Äther die Oxyde der Alkylradikale (vergleichbar den Metalloxyden $(C_2H_5)_2O - Na_2O$). Wir unterscheiden einfache Äther, wenn beide Radikale, die durch das O-Atom verbunden sind, gleich sind, und gemischte Äther, wenn die Radikale verschieden sind.

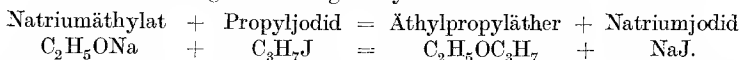


Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Erhitzen von Alkylschwefelsäuren mit Alkoholen.



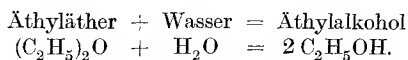
2. Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumalkoholate.



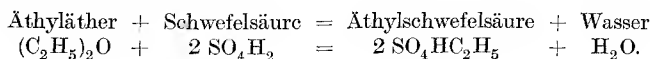
3. Durch Einwirkung von trockenem Silberoxyd auf Alkyljodid (feuchtes Silberoxyd gibt Alkohole).



Die Äther sind neutral reagierende, unzersetzt destillierbare Verbindungen, deren Siedepunkt erheblich tiefer liegt als der der zugehörigen Alkohole. Die beiden ersten Glieder der Ätherreihe sind gasförmig, die mittleren flüssig und die höheren fest. Durch Erhitzen mit Wasser, leichter mit verdünnter Schwefelsäure, werden sie allmählich wieder in die Alkohole verwandelt.



In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Äther auf unter Bildung von Alkylschwefelsäure.



Methyläther, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ oder CH_3OCH_3 , Dimethyläther, entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Methylalkohol und Schwefelsäure. Er bildet ein farbloses Gas, welches bei -21° sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten läßt.

Methyläthyläther, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumäthylat oder von Jodäthyl auf Natriummethylat. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, unterhalb $+11^\circ$ flüssig.

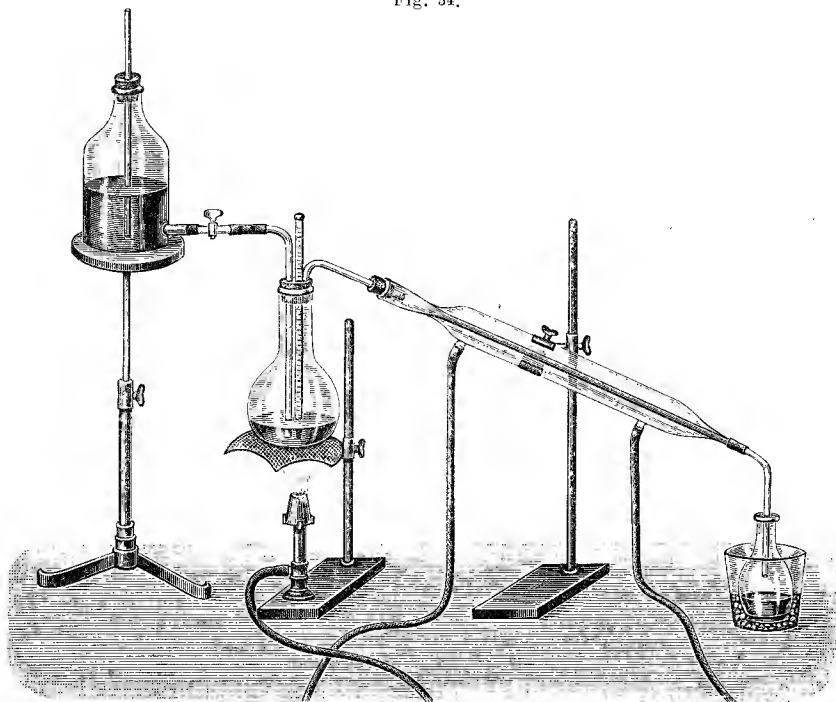
Äthyläther (Äthanoxyäthan), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, Diäthyläther, *Aether (sulfuricus)*, wird durch Einwirkung von Äthylalkohol auf Äthylschwefelsäure (ein Gemisch von Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure) gewonnen. Früher hielt man diese Verbindung, weil zu ihrer Darstellung Schwefelsäure benützt wurde, für ein Derivat des Schwefels und nannte sie deshalb „Schwefeläther“. Seitdem das Irrige dieser Anschauung erkannt wurde, ist in der Wissenschaft dieser Name verschwunden; im Laienpublikum dagegen und auch in der Technik und im Handel hat er sich noch erhalten.

Darstellung (Fig. 34). Eine Mischung von 9 T. konzentrierter Schwefelsäure und 5 T. Alkohol von etwa 90 Proz. wird in einem Kolben, in welchen ein Thermometer eingesetzt ist, allmählich erhitzt. Sobald die Temperatur des Gemisches auf 140° gestiegen ist, läßt man aus einem höher gelegenen Gefäß einen langsamen Strom Alkohol zufließen und reguliert den Zufluß so, daß die Temperatur zwischen 130 und 140° bleibt. — In dem Maße, wie Alkohol zufließt, findet die Bildung von Äther statt, welcher mit dem

zugleich entstehenden Wasser entweicht, in dem *Liebigschen* Kühler verdichtet wird und sich in der mit Eis gekühlten Vorlage sammelt. — In der Technik werden an Stelle der gläsernen Gefäße eiserne mit Blei ausgekleidete oder ganz aus Blei hergestellte Kessel und kupferne Kühler benützt.

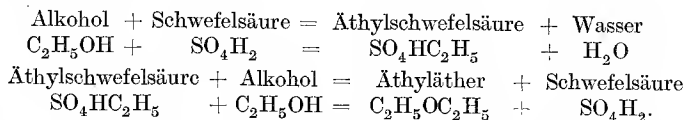
Das übergegangene Destillat enthält neben Äther und Wasser noch unveränderten Alkohol, auch schweflige Säure, welche durch Zersetzung der Schwefelsäure entsteht, besonders wenn die Temperatur des Alkohol-Schwefelsäuregemisches über 140° steigt. Zur

Fig. 34.



Reinigung schüttelt man das Destillat zunächst mit einer kleinen Menge dünner Sodalösung durch, welche zugleich die schweflige Säure und den größten Teil des Alkohols beseitigt. Die sich abscheidende Ätherschicht wird von der wäßrigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt, nochmals mit geringen Mengen destillierten Wassers gewaschen, hierauf abgehoben, durch Schütteln mit trockenem Calciumchlorid entwässert und schließlich aus dem Wasserbade rektifiziert.

Über die Vorgänge bei der Ätherbildung waren die Ansichten früher geteilt. Man nahm anfangs an, daß die Schwefelsäure auf den Alkohol einfach wasserentziehend einwirke. Durch *Williamson* wurde 1858 der Vorgang dahin aufgeklärt, daß die Bildung des Äthers auf der Einwirkung von Alkohol auf die Äthylschwefelsäure beruht, die sich aus Alkohol und Schwefelsäure bildet.



Bei diesem Vorgang wird die Schwefelsäure immer wieder regeneriert, so daß eine

kleine Menge Schwefelsäure große Mengen von Alkohol in Äther überführen kann. Praktisch ist die Grenze dadurch gezogen, daß durch die Beimengungen des verwendeten Alkohols allmählich eine Verunreinigung der Schwefelsäure eintritt und außerdem durch weitergehende Einwirkung der Schwefelsäure ein Teil derselben zu Schwefeldioxyd reduziert wird und verloren geht. Dadurch wird die Bildung von Äther verlangsamt, so daß es in der Praxis lohnender ist, die Säure öfters zu erneuern. Immerhin kann man im großen mit 1000 kg Schwefelsäure etwa 15 000—20 000 kg Äther in 14 Tagen herstellen.

Der reine Äther bildet eine klare, farblose, leichtbewegliche, sehr flüchtige und leichtentzündliche, n e u t r a l e Flüssigkeit. Sein spezifisches Gewicht ist bei $15^{\circ} = 0,7185$. Er siedet bei 35° , bei -129° wird er kristallinisch fest und schmilzt dann wieder bei -117° . Entzündet verbrennt der Äther mit hellleuchtender Flamme; seine D ä m p f e sind s c h w e r e r als L u f t und äußerst leicht und auf große Entfernung entzündlich; mit Luft gemengt bilden sie explosive Gemenge, es ist also bei dem Umgehen mit Äther die allergrößte Vorsicht geboten. Man mache es sich zur Regel, nie bei offenem Licht Äther abzufüllen, im Notfalle mit größter Vorsicht.

Interessant ist das Verhalten des Äthers Wasser gegenüber. Einerseits nämlich lösen 10 Volumen Wasser 1 Volumen Äther, andererseits aber nehmen 36 Volumen Äther 1 Volumen Wasser auf. Für eine große Reihe von Körpern ist der Äther ein ausgezeichnetes Lösungsmittel. So löst er z. B. Fette und Öle, Harze, Alkaloide, mit Alkohol gemischt auch Schießbaumwolle (Nitrozellulose).

Die Aufbewahrung des Äthers geschieht entweder in starken Flaschen oder in Blechgefäßen, am besten im Keller vor Licht geschützt.

Unter dem Einfluß von Licht und Luft bilden sich in ursprünglich reinem Äther verunreinigende Substanzen, Äthylperoxyd, Wasserstoff-superoxyd und Vinylalkohol (s. S. 325).

Der vom Arzneibuch vorgeschriebene Äther enthält kleine Mengen von Alkohol und Wasser, infolgedessen ist das spezifische Gewicht 0,720 bei 15° zugelassen.

Prüfung. Das spezifische Gewicht soll bei $15^{\circ} = 0,720$ sein. (Äther von höherem spezifischem Gewicht enthält mehr Alkohol oder Wasser oder beides als das Arzneibuch zuläßt.) Der Siedepunkt soll bei 35° liegen. Ein mit Äther befeuchtetes Stück Filtrierpapier soll nach dem Verdunsten des Äthers keinen Geruch zeigen (Aldehyd und andere Verunreinigungen). Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 ccm Äther in einem Glasschälchen hinterbleibende feuchte Beschlag soll blaues Lackmuspapier nicht röten (Schwefelsäure, Essigsäure). Erstere könnte sich aus schwefliger Säure gebildet haben, letztere durch Oxydation aus Aldehyd entstanden sein. Kaliumhydroxyd mit Äther übergossen darf innerhalb einer halben Stunde, bei Lichtabschluß, sich nicht gelb färben. (Aldehyd, welcher mit Kaliumhydroxyd Aldehydharz bildet.) 10 ccm Äther mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem völlig gefüllten geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt dürfen bei Lichtabschluß innerhalb einer Stunde keine Färbung geben. (Wasserstoffsuperoxyd, welches Jod freimacht und Gelbfärbung bewirkt.)

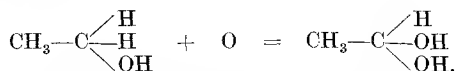
Äther pro narcosi, Narcose-Äther, ist ein besonders sorgfältig gereinigter Äther. Die Anforderungen hinsichtlich der Reinheit, welche das Arzneibuch stellt, sind

höhere als beim gewöhnlichen Äther. Die Probe mit Kaliumhydroxyd wird auf 6 Stunden, die Kaliumjodidprobe auf 3 Stunden ausgedehnt. Er soll in gut verschlossener brauner Flasche von 150 cem Fassungsraum aufbewahrt werden.

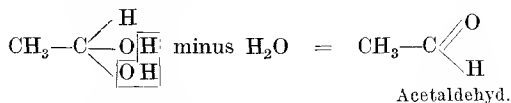
Von den höheren Homologen des Äthyläthers besitzt keiner praktisches Interesse für uns, weshalb wir auf ein näheres Eingehen verzichten wollen.

Aldehyde.

Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsprodukte der primären Alkohole. Jeder primäre Alkohol gibt bei der Oxydation einen zugehörigen Aldehyd. Theoretisch können wir uns die Oxydation so verlaufend denken, daß die mit dem C-Atom verbundenen Wasserstoffatome der primär-alkoholischen Gruppe $-\text{CH}_2\text{OH}$ in Hydroxylgruppen umgewandelt werden. Zunächst erstreckt sich diese Reaktion nur auf ein H-Atom



Da nun an dem nämlichen C-Atom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe stehen kann, so tritt H_2O -Abspaltung ein und wir erhalten eine Verbindung, welche die einwertige Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \rightarrow \text{H} \end{array}$ enthält.

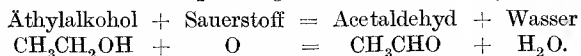


Alle Verbindungen, welche die einwertige Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \rightarrow \text{H} \end{array}$ (meist $-\text{COH}$ oder besser $-\text{CHO}$ geschrieben) enthalten, sind Aldehyde.

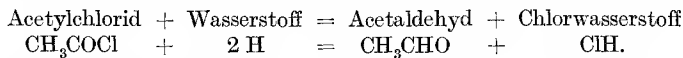
Die Bezeichnung Aldehyd ist gebildet aus den Anfangsilben der Worte Alkoholdehydrogenatus.

Allgemeine Bildungsweisen.

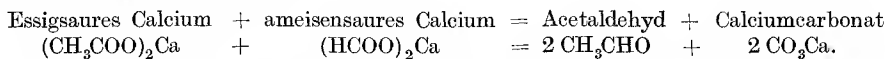
1. Durch Oxydation der primären Alkohole (durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure, oder durch Kaliumpermanganat oder andere Oxydationsmittel).



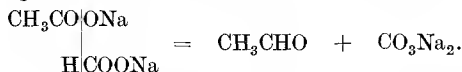
2. Durch Reduktion der Säurechloride mit naszierendem Wasserstoff.



3. Durch trockene Destillation eines Gemisches des Calciumsalzes einer Fettsäure mit Ameisensaurem Calcium.



Letztere Gleichung wird übersichtlicher, wenn man die Natriumsalze zu Grunde legt.



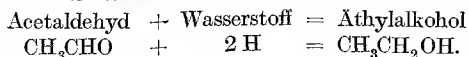
Der Benennung der Aldehyde sind zu Grunde gelegt die Namen der Säuren, die sich bei weiterer Oxydation aus ihnen bilden:

| | | |
|---|--|---|
| Methylalkohol CH_3OH | Formaldehyd HCOH | Ameisensäure HCOOH |
| Äthylalkohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | Acetaldehyd CH_3CHO | Essigsäure CH_3COOH |
| Propylalkohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | Propionaldehyd $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ | Propionsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ |

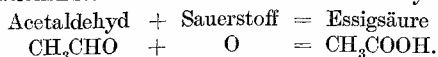
Alle Aldehyde sind Reduktionsmittel; sie haben die Neigung, Sauerstoff — schon aus der Luft — aufzunehmen und sich zu Säuren zu oxydieren. Sie reduzieren Silbersalze zu metallischem Silber (Silberspiegel, Aldehydspiegel). Ferner sind sie ausgezeichnet durch ihre Additionsfähigkeit, d. h. durch die Fähigkeit, unter Auflösung der doppelten Bindung des Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom andere Körper zu addieren. Mit Alkalien (KOH oder NaOH) geben sie harzartige gelbbraune Massen, Aldehydharze).

Allgemeine Reaktionen der Aldehyde.

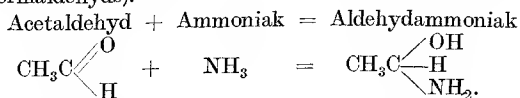
1. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reduziert.



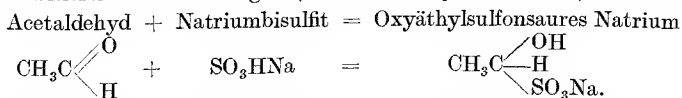
2. Durch Oxydationsmittel werden sie zu Säuren oxydiert.



3. Sie addieren Ammoniak unter Bildung von Aldehydammoniak (mit Ausnahme des Formaldehyds).

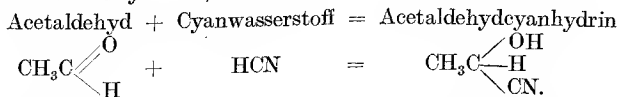


4. Sie addieren saure schweflige saure Alkalisalze und geben mit ihnen gut kristallisierende Verbindungen (Salze von Oxydisulfonsäuren).



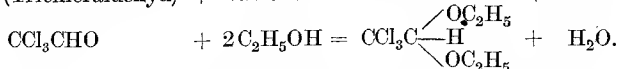
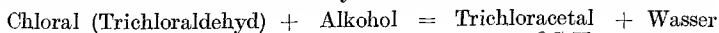
Diese Reaktion ist von Wichtigkeit, weil man aus den Bisulfitverbindungen durch Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung die Aldehyde rein darstellen kann.

5. Sie addieren Cyanwasserstoff und geben damit die Aldehydecyanhydrine (Nitrile von Oxy Säuren).



6. Einige Aldehyde addieren Wasser und bilden damit Aldehydhydrate (vgl. Chloralhydrat). Ebenso wie Wasser wird auch Alkohol von Aldehyden addiert zu Aldehydalkoholaten (vgl. Chloralalkoholat).

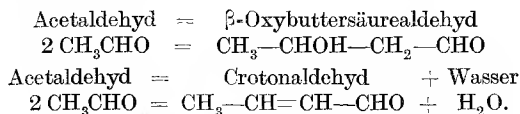
7. Die Addition von Alkohol kann auch unter Abspaltung von Wasser erfolgen. Es bilden sich dann aus einer Molekel Aldehyd und 2 Molekeln Alkohol die Acetale:



8. Ferner haben die Aldehyde die Neigung, sich zu polymerisieren (s. S. 299). Drei oder mehr Molekeln lagern sich zu einer einzigen zusammen; es entstehen so

die Paraldehyde, z. B. $(\text{CH}_3\text{COH})_3$, Paraldehyd und Metaldehyd, z. B. $(\text{CH}_3\text{COH})_n$, Metaldehyd. Durch Erhitzen lassen sich die polymerisierten Aldehyde wieder in die gewöhnlichen Aldehyde zurückverwandeln.

9. Aldehyde können ferner durch Kondensation Verbindungen mit größerer Kohlenstoffkette bilden. Die Kondensation kann ohne Wasserabspaltung verlaufen (Aldolkondensation) oder mit Wasserabspaltung (Aldehydkondensation).



Formaldehyd, Methylaldehyd (Methanal), HCHO oder CH_2O , Oxy methylen, entsteht durch Oxydation des Methylalkohols, ist aber schwer im wasserfreien Zustande zu erhalten, da er sich sofort zu Paraformaldehyd, $(\text{CH}_2\text{O})_3$, polymerisiert. Letzterer ist eine in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche, bei 152° schmelzende, kristallinische Masse. Beständiger und leichter darstellbar ist der Formaldehyd in wäßriger Lösung.

Formaldehydum solutum,

Formalin, Formol. Unter diesem Namen ist vom Arzneibuche eine 35prozentige Lösung des Formaldehyds in Wasser aufgenommen worden.

Darstellung. Man erwärmt in einem Kolben Methylalkohol auf etwa 50° und saugt mittels einer Saugpumpe einen raschen Luftstrom hindurch. Die mit Methylalkoholdämpfen beladene Luft wird über eine zum Glühen erhitze Kupferspirale geleitet. Es geht nun folgende Reaktion vor sich:

Das Kupfer wird zu Kupferoxyd oxydiert. Dieses gibt seinen Sauerstoff an den Methylalkohol ab, diesen zu Formaldehyd oxydierend, wobei es selbst zu metallischem Kupfer reduziert wird. Die neu zutretende Luft oxydiert das Kupfer wieder zu Kupferoxyd, welches vom Methylalkohol wieder reduziert wird. So wiederholt sich dauernd die Oxydation und Reduktion des Kupfers. Ist der Prozeß erst einmal eingeleitet, so kann die künstliche

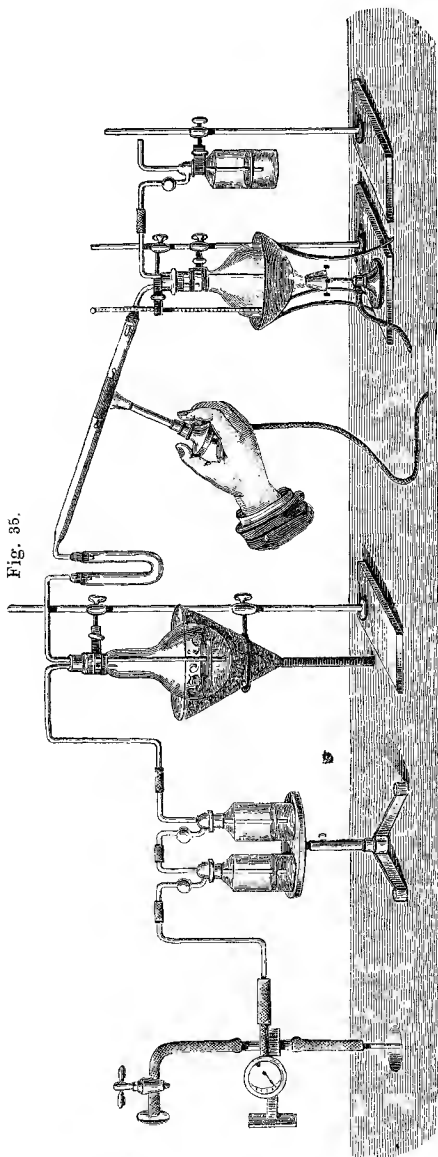


Fig. 35.

Erwärmung weggelassen werden. Die Reaktionswärme genügt, um den Prozeß im Gange zu erhalten.

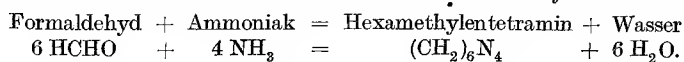
Der gebildete Formaldehyd wird der Hauptsache nach in der durch eine Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen, kleinere Mengen werden auch in den folgenden Vorlagen zurückgehalten. (Fig. 35.)

Klare, farblose, stechend riechende, neutrale oder nur schwach sauer reagierende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,079—1,081, in 100 T. 35 T. Formaldehyd, HCOH , enthaltend, mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse, nicht aber mit Äther mischbar.

Erhitzt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so gehen Wasser und ein Teil des Formaldehyds gasförmig weg; im Rückstand verbleibt eine amorphe, weiße, in Wasser unlösliche Masse: *Paraformaldehyd* oder *Trioxymethylen*, $(\text{HCOH})_3$. Wird dieses auf 180° erhitzt, so geht es wieder in gewöhnlichen (gasförmigen) Formaldehyd über.

Formaldehyd ist ein kräftiges Reduktionsmittel; er reduziert z. B. ammoniakalische Silbernitratlösung zu metallischem Silber, Goldsalze zu metallischem Gold, aus *Fehlingscher* Lösung scheidet er nach einigem Stehen metallisches Kupfer ab, indem er selbst in Ameisensäure übergeht.

Mit Ammoniak verbindet er sich zu *Hexamethylentetramin*.



Auf die Bildung dieser Verbindung gründet sich eine maßanalytische Bestimmung des Formaldehyds, s. *Maßanalyse*.

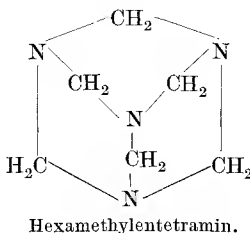
Formaldehyd geht mit Eiweiß und eiweißähnlichen Substanzen (z. B. Leim) Verbindungen ein, die meist in Wasser unlöslich sind. Hierauf beruht das Härten der Gelatine durch Formaldehyd und die Darstellung der Formaldehydgelatine. Es ist ferner ein kräftiges Antisepticum und dient daher als Desinfektionsmittel, ferner zum Konservieren anatomischer Präparate u. dgl.

Prüfung des Formaldehydum solutum. Formaldehydlösung sei neutral oder reagiere nur ganz schwach sauer. Stark saure Reaktion weist auf einen unzulässig hohen Gehalt an Ameisensäure hin. — 5 cem Formaldehydlösung hinterlassen beim Verdampfen eine weiße Masse (*Paraformaldehyd*), welche bei stärkerem Erhitzen, ohne zu verkohlen und ohne Rückstand flüchtig sein muß (ein glühbeständiger Rückstand würde aus mineralischen Verunreinigungen bestehen). — Mit 4 Raumteilen Wasser verdünnt, werde Formaldehydlösung weder durch Silbernitrat (*Chloride*), noch durch Baryumnitrat (*Schwefelsäure*), noch durch Schwefelwasserstoffwasser (*Kupfer*) verändert. — 1 cem Formaldehydlösung soll nach Zusatz eines Tropfens Normalkalilauge eine saure Reaktion nicht zeigen (Begrenzung des Säuregehaltes). Über die Gehaltsbestimmung s. *Maßanalyse*.

Hexamethylentetramin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, *Urotropin*, *Formin*. Wenn man Formaldehydlösung mit einem Überschuß von wäßrigem Ammoniak versetzt und diese Lösung bei mäßiger Wärme eindunstet, so erhält man die Verbindung in Form farbloser, in Wasser leicht löslicher Kristalle. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Hexamethylentetramin wieder in Formaldehyd und Ammoniak.

Das Hexamethylentetramin ist eine schwache, einsäurige Base, die mit

Säuren Salze bildet. Die Konstitution der Verbindung läßt sich durch folgende Formel ausdrücken.



Das Hexamethylenetetramin vereinigt sich auch mit einigen indifferenten Stoffen zu lockeren Verbindungen. Eine solche Verbindung mit dem J o d o f o r m ist das

Jodoformin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{CHJ}_3$, welches farblose Kristalle bildet, die im Gegensatz zum Jodoform geruchlos sind. Aus dem Jodoformin wird leicht wieder Jodoform abgespalten.

Acetaldehyd, (Äthanal), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ oder CH_3CHO , Ä t h y l a l d e h y d, oder schlechthin A l d e h y d, entsteht bei der Destillation von Äthylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Zur Darstellung von reinem Aldehyd rektifiziert man den rohen Aldehyd und leitet die Aldehyddämpfe in Äther. Darauf leitet man in die ätherische Lösung Ammoniakgas, wodurch sich A l d e h y d a m m o n i a k, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$, kristallinisch ausscheidet. Durch Erhitzen des Aldehydammoniaks mit verdünnter Schwefelsäure erhält man reinen Aldehyd, dessen Dämpfe durch starke Kühlung verdichtet werden.

Aldehyd bildet sich auch als Nebenprodukt bei der Spiritusfabrikation und ist in dem sogenannten Vorlauf enthalten.

In reinem Zustande bildet der Aldehyd eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche. Er ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und leicht flüchtig. Siedepunkt 21° . Durch Oxydationsmittel, schon durch den Sauerstoff der Luft, geht er in Essigsäure, CH_3COOH , über.

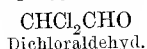
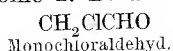
Paraldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$, *Paraldehydum*. Läßt man auf Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen Salzsäure oder Chlorzink einwirken, so verdreifacht er seine Molekel und geht in Paraldehyd über. Um diesen rein darzustellen, wird das Reaktionsgemisch unter 0° abgekühlt. Der Paraldehyd erstarrt kristallinisch, wird durch Abpressen vom anhaftenden Aldehyd befreit und durch nachfolgende Destillation gereinigt. Er bildet eine klare, eigentümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei $+10^\circ$ erstarrt, bei $123\text{--}125^\circ$ siedet. Spezifisches Gewicht = $0,995\text{--}0,998$. Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in der achtfachen Menge Wasser; bei höheren Temperaturen ist er viel weniger löslich; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. — Durch den Sauerstoff der Luft oxydiert er sich allmählich zu Essigsäure, reagiert also bei mangelhafter Aufbewahrung sauer. Durch Destillation über geringen Mengen Schwefelsäure geht er wieder

in gewöhnlichen Aldehyd über. Paraldehyd findet als Schlafmittel Verwendung.

Prüfung. Die wäßrige Lösung ($1 = 10$) sei klar und werde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat (Salzsäure) noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert. — Im Wasserbade sei Paraldehyd flüchtig ohne Hinterlassung eines unangenehm riechenden Rückstandes (Valeraldehyd, von fuseligem Spiritus herrührend). — 1 cem Paraldehyd enthalte nur so viel freie (Essig-) Säure, als 1 Tropfen normaler Kalilauge entspricht. — Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren.

Metaldehyd, $(C_2H_4O)_n$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Zinkchlorid auf unter 0° abgekühlten Aldehyd. Er bildet kristallinische weiße Massen und geht bei hohem Erhitzen wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

Die Wasserstoffatome der CH_3 -Gruppe des Acetaldehyds können durch Halogenatome z. B. durch Chlor ersetzt werden.

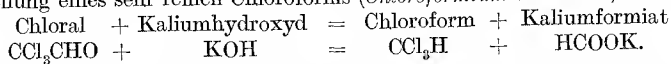


Die wichtigste von diesen Verbindungen ist die letzte, der unter dem Namen Chloral bekannte Trichloraldehyd.

Trichloraldehyd, CCl_3CHO , Chloral.

Darstellung. In absoluten, stark abgekühlten Alkohol wird trockenes Chlorgas eingeleitet, so lange noch etwas absorbiert wird. Ist Sättigung eingetreten, so setzt man unter Erwärmen das Chloreinleiten fort, bis an Stelle der anfangs sich verflüchtigenden Salzsäure Chlor entweicht. Das Reaktionsprodukt besteht aus Chloral, Alkohol, Chloralalkoholat und vielen anderen Chlorprodukten, z. B. gechlorten Acetalen, Äthylidenchlorid. Man destilliert es mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure, wobei bei 94° das reine Chloral übergeht. Dasselbe bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigentümlichem, heftig zu Tränen reizendem Geruch.

Durch Oxydation geht das Chloral in Trichloressigsäure, CCl_3COOH , über. Bei längerer Aufbewahrung verwandelt es sich in festes polymeres Chloral, $(CCl_3CHO)_x$, die porzellanartige Modifikation des Chlorals, welche beim Erhitzen wieder gewöhnliches Chloral liefert. Durch Alkalien wird es in Ameisensäure und Chloroform gespalten, worauf eine Darstellung eines sehr reinen Chloroforms (*Chloroformium* u. *Chloralo*) beruht.



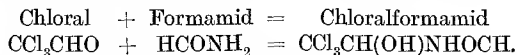
Bringt man das Chloral mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Wasser zusammen (entsprechend $CCl_3COH + H_2O$), so verbindet es sich mit diesem zu der „Chloralhydrat“ genannten Verbindung. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhält man diese in Form harter Kristalle.

Chloralhydrat, $CCl_3CH(OH)_2$, **Trichloraldehydhydrat**, *Chloralum hydratum*, wurde 1831 von *Liebig* entdeckt. 1869 erkannte *Liebreich* die schlafferregende Wirkung dieses Präparates.

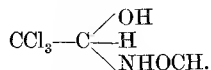
Chloralhydrat bildet trockne, farblose, luftbeständige, durchsichtige, bei 58° schmelzende Kristalle von eigentümlichem, bitterlich brennendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, ziemlich leicht in fetten Ölen und Schwefelkohlenstoff, auch in der fünffachen Menge kaltem Chloroform. Reibt man gleiche Teile Chloralhydrat und Kampher unter schwachem Erwärmen zusammen, so erhält man eine klare, öartige Flüssigkeit. Beim Erwärmen des Chloralhydrates mit Natronlauge wird es unter Bildung von ameisen-saurem Natrium und Chloroform gespalten.

Prüfung. Eine 10prozentige weingeistige Lösung von Chloralhydrat darf blaues Lackmuspapier erst nach dem Abtrocknen schwach röten (Trichloressigsäure) und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht sofort verändert werden (Salzsäure, die als Zersetzungsprodukt des Chlorals auftritt). — Werden Chloralhydratkristalle auf einem Platinblech erhitzt, so müssen sie, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln, sich verflüchtigen (Chloralalkoholat entzündet sich und brennt mit gelber Flamme).

Chloralformamid, $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH} \cdot \text{OCH}_3$. *Chloratum formamidatum*. Zur Darstellung mischt man 148 T. wasserfreies Chloral mit 45 T. Formamid. Unter freiwilliger Erwärmung vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu Chloralformamid, welches aus Wasser von 60° umkristallisiert wird.



Die Zusammensetzung des Chloralformamids entspricht der des Aldehydammoniaks, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$. Wie das Formamid (s. S. 396) aufgefaßt werden kann als Ammoniak, in welchem 1 H-Atom durch den Formylrest HCO (Ameisensäurerest) ersetzt ist, so ist das Chloralformamid ein Trichloraldehydammoniak, in welchem ein H-Atom der NH_2 -Gruppe durch den Formylrest ersetzt ist. Die Konstitutionsformel des Chloralformamids ist also



Es bildet farblose Kristalle, die bei 114—115° schmelzen und in der 20fachen Menge Wasser oder der 1,5fachen Menge Weingeist löslich sind. In wäßriger Lösung wird es beim Erhitzen in Chloral und Formamid gespalten. Es reagiert neutral und gebe beim Erhitzen keine leicht entzündlichen Dämpfe (Chloralalkoholat).

Chloralecyanhydrat oder **Chloralecyanhydrin**, $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$, wird durch Addition von Cyanwasserstoffsäure und wasserfreiem Chloral gewonnen und wurde als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen. Eine Lösung von 0,06 g in 10 g Wasser entspricht im Blausäuregehalte etwa dem Bittermandelwasser.

Die höheren Homologen des Aldehyds: **Propionaldehyd**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, **Butyraldehyd**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, **Isobutyraldehyd**, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, die **Valeraldehyde**, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$, haben für uns kein praktisches Interesse. Sie bilden sich aus den entsprechenden Alkoholen durch Oxydation. Durch weitere Oxydation gehen sie in die entsprechenden Säuren über.

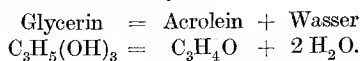
Ein Derivat des normalen Butyraldehyds ist das

Butylchloralhydrat, $\text{CH}_3\text{CHClCCl}_2\text{CH}(\text{OH})_2$, *Butylchloratum hydratum*, **Trichlorbutyraldehydhydrat**, fälschlich „Crotonchloralhydrat“ genannt. Es entsteht durch Einleiten von Chlor in Aldehyd. Farblose, gewürzig riechende Kristalle, Schmelzpunkt 78°, in Wasser schwer, leichter in Glycerin löslich. Es wird als Anästheticum und Hypnoticum benutzt.

Aldehyde ungesättigter Alkohole.

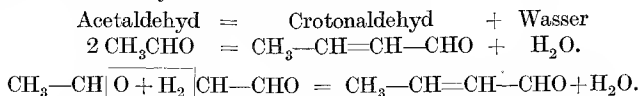
Allylaldehyd (**Propenal**), $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ oder $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, **Acrolein**, entsteht bei der Oxydation des Allylalkohols, ferner beim Erhitzen der Fette und Öle als Zersetzungsprodukt des Glycerins. Der unangenehme, zu Tränen reizende Geruch, der beim Anbrennen der Fette, auch bei der Bereitung des *Emplastrum fuscum* auftritt, rührt von gebildetem Acrolein her. Zur Dar-

stellung erhitzt man 1 T. Glycerin mit 2 T. Kaliumbisulfat und rektifiziert das Destillat nochmals über Bleioxyd.



Das Acrolein ist eine farblose, sehr unangenehm riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Acrylsäure, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, über. Durch naszierenden Wasserstoff wird es zu Allylalkohol reduziert.

Crotonaldehyd, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Zinkchlorid auf Aldehyd beim Erhitzen.



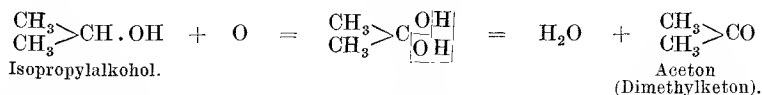
Er ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Siedepunkt 104° . Durch Oxydation geht er in Crotonsäure, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, über.

Citral, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ oder $(\text{CH}_3)_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CHO}$, Geranial, ist im Citronenöl (s. dieses) enthalten. Es kann auch aus Geraniol, dem zugehörigen Alkohol, durch Oxydation dargestellt werden. Wohlriechendes Öl, Siedepunkt 226° .

Citronellal, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, ebenfalls ein ungesättigter Aldehyd, ist neben Citral im Citronenöl enthalten.

Ketone.

Ketone sind Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole. Das einfachste Keton leitet sich demnach vom einfachsten sekundären Alkohol ab, also vom sekundären oder Isopropylalkohol.

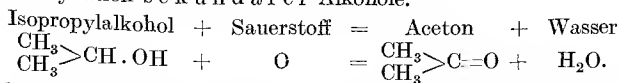


Charakteristisch für die Ketone ist die zweiwertige Ketongruppe $=\text{C}=\text{O}$. Sind die beiden mit dieser Gruppe verbundenen Radikale gleich, also z. B. beide Methyl- oder beide Äthyl- etc. Gruppen, so ist das Keton ein normales, sind die Reste verschieden, so ist das Keton ein gemischtes.

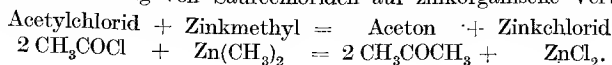


Allgemeine Bildungsweisen.

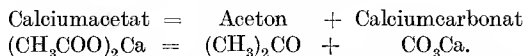
1. Durch Oxydation sekundärer Alkohole.



2. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf zinkorganische Verbindungen.



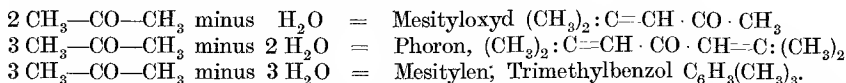
3. Durch Destillation von Salzen der Fettsäuren.



Die Ketone besitzen nicht wie die Aldehyde reduzierende Eigenschaften, sie können auch nicht ohne Zerfall der Molekel weiter oxydiert werden. Sie haben keine Neigung sich zu polymerisieren, dagegen sind sie wie die Aldehyde additionsfähig und lassen sich wie diese leicht kondensieren. Sie addieren wie die Aldehyde Blausäure und saure Salze der schwefligen Säure. Von praktischer Wichtigkeit ist nur das Dimethylketon oder Aceton.

Dimethylketon, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, *Acetoneum*, Aceton, wird durch Oxydation des Isopropylalkohols oder durch Erhitzen von Natriumacetat erhalten. Praktisch wird es gewonnen als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation des Holzes (s. S. 431). In reinem Zustande ist es eine farblose, weingeistig riechende, bei 58° siedende Flüssigkeit. Durch naszierenden Wasserstoff wird es zu Isopropylalkohol reduziert.

Durch Einfluß wasserentziehender Mittel kondensiert sich das Aceton und zwar in verschiedenen Verhältnissen.



Die Bildung von Mesitylen (Trimethylbenzol) ist namentlich deswegen interessant, weil durch diese Reaktion ein Übergang von der Fettreihe zur aromatischen Reihe gegeben ist. — Das Aceton ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Harze, Fette, Schießbaumwolle.

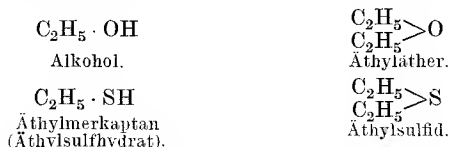
Reaktion. Fügt man zu einer Acetonlösung einige Tropfen frischbereitete Nitroprussidnatriumlösung und etwas Kalilauge, so tritt rotbraune Färbung auf. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure geht diese in Purpur-Violett färbung über.

Methyläthylketon, $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, dient zur Darstellung von Trional, Diäthylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$, zur Darstellung von Tetronal (s. S. 344).

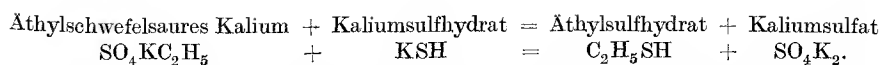
Methylheptylketon, $\text{CH}_3\text{COC}_7\text{H}_{15}$, und Methylnonylketon, $\text{CH}_3\text{COC}_9\text{H}_{19}$, bilden die Hauptmenge des ätherischen Rautenöles (von *Ruta graveolens*).

Thioalkohole und Thioäther.

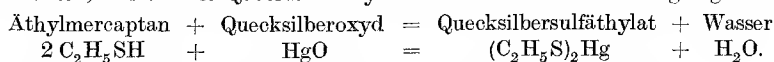
Gerade wie in der anorganischen Chemie den Oxyden und Hydroxyden der Metalle Sulfide und Sulfhydrate entsprechen, so entsprechen in der organischen Chemie den Alkoholen die Thioalkohole oder Mercaptane und den Äthern die Alkylsulfide oder Thioäther.



Mercaptane oder Alkylsulfhydrate erhält man durch Destillation alkylschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfhydrat, z. B.



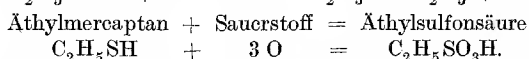
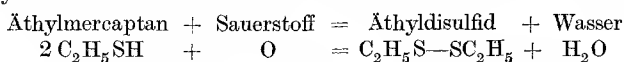
Die Mercaptane sind farblose, meist widerlich knoblauchartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Ihren Namen (von *mercurium captans*) haben sie daher erhalten, daß sie mit Quecksilberoxyd kristallisierende Verbindungen geben.



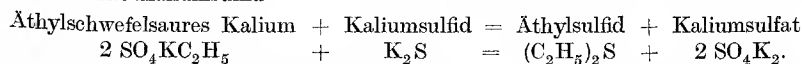
Methylmercaptan, $\text{CH}_3 \cdot \text{SH}$, farblose, bei 20° siedende Flüssigkeit.

Äthylmercaptan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$, farblose, bei 36° siedende Flüssigkeit.

Von den Alkoholen unterscheiden sich die Thioalkohole sehr wesentlich durch ihr Verhalten bei der Oxydation. Sie geben bei gelinder Oxydation Disulfide und bei stärkerer Oxydation Sulfonsäuren.

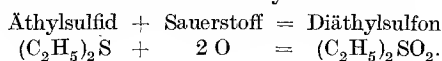


Thioäther oder Alkylsulfide, entstehen durch Destillation alkylschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfid



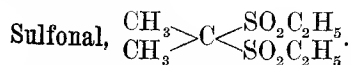
Es sind farblose, knoblauchartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, welche sich mit Quecksilberoxyd nicht verbinden.

Thioäther lassen sich zu Sulfonen oxydieren.

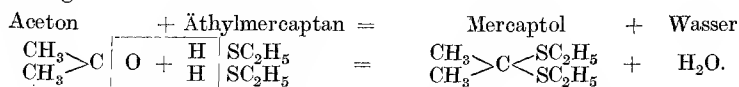


Sulfone.

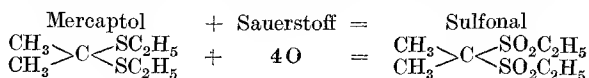
Sulfone sind Verbindungen, welche die zweiwertige Gruppe $=\text{SO}_2$ oder $>\text{S} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ enthalten, z. B. das eben erwähnte Diäthylsulfon, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$. Ferner gehören zu den Sulfonen das Sulfonal, Trional und Tetrional.



Sulfonalum, Diäthylsulfondimethylmethan. Mischt man Aceton mit Äthylmercaptan und sättigt diese Lösung mit Salzsäuregas, so entsteht unter Abspaltung von Wasser eine Mercaptol genannte Verbindung.



Oxydiert man das Mercaptol mit Kaliumpermanganat, so nimmt es vier Atome Sauerstoff auf und geht in Diäthylsulfondimethylmethan (Sulfonal) über.

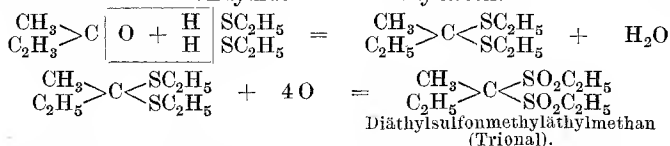


Durch Umkristallisieren aus Wasser wird das Sulfonal rein erhalten. Es bildet farblose, geruchlose und geschmacklose Kristalle, die beim Erhitzen völlig flüchtig sind, 1 T. löst sich in 500 T. kaltem oder 15 T. siedendem Wasser, ferner in 65 T. kaltem oder 2 T. siedendem Weingeist, ebenso in 135 T. Äther. Die Lösungen sind neutral. Schmelzpunkt 125—126°. — Wird 0,1 g Sulfonal im Probierrohre mit gepulverter Holzkohle erhitzt, so tritt der widerliche Geruch nach Mercaptan auf.

Prüfung. Beim Auflösen in siedendem Wasser darf sich kein Geruch zeigen (Mercaptan, Mercaptol). — Die nach dem Erkalten filtrierte Lösung darf weder durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden. — 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung darf durch 10 ccm der nach dem Erkalten filtrierten Lösung nicht sofort entfärbt werden. (Mercaptol und andere fremdartige organische Verunreinigungen, da Sulfonal gegen Kaliumpermanganat indifferent ist.)

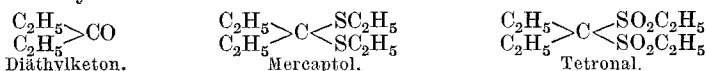
Methylsulfonal, $C_3H_{18}S_2O_4$, Diäthylsulfonmethyläthylmethan, Trional, wird erhalten, wenn man Äthylmercaptan mit Methyläthylketon kondensiert und das entstehende Mercaptol durch Kaliumpermanganat oxydiert.

Methyläthylketon + Äthyl- = Mercaptol des Methyl- + Wasser
sulfhydrat äthylketons



Farblose Kristalltafeln, 1 T. ist in 320 T. Wasser löslich, Schmelzpunkt 76°. Es wird als Hypnoticum wie Sulfonal gebraucht.

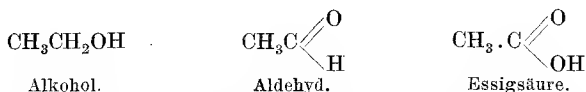
Tetronal, $C_9H_{20}S_2O_4$, Diäthylsulfondiäthylmethan. Äthylmercaptan wird mit Diäthylketon kondensiert und das entstandene Mercaptol mit Kaliumpermanganat oxydiert.



Farblose Kristalltafeln, in 450 T. Wasser löslich, bei 85° schmelzend. Als Schlafmittel im Gebrauch.

Organische Säuren.

Organische Säuren oder Carbonsäuren entstehen durch Oxydation der Aldehyde, indem diese ein Sauerstoffatom aufnehmen. Jedem Aldehyd und damit auch jedem primären Alkohol entspricht eine Carbonsäure



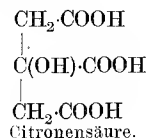
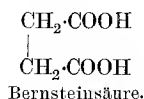
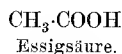
Organische Säuren sind alle Verbindungen, welche eine oder mehrere —COOH-Gruppen oder Carboxylgruppen enthalten. Wir bezeichnen diese Säuren mit dem Namen Carbonsäuren. Es gibt aber auch eine Anzahl von Verbindungen, welche den Charakter einer Säure besitzen,

aber keine Carboxylgruppe enthalten. Hierher gehören z. B. die Barbitursäure und das Veronal (s. S. 413). Außerdem kennen wir noch die Sulfonsäuren (s. S. 343).

Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe kann ebenso leicht gegen Metall ausgetauscht werden wie die Wasserstoffatome der anorganischen Säuren:



Die Basizität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen. So ist die Essigsäure einbasisch, die Bernsteinsäure zweibasisch, die Citronensäure dreibasisch.



Einbasische Säuren.

Von den primären Alkoholen der Paraffinreihe leitet sich eine homologe Reihe von einbasischen Säuren ab, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ausgedrückt wird; man nennt sie die Reihe der Fettsäuren, weil ihre wichtigsten Glieder schon seit langer Zeit in den natürlich vorkommenden Fetten und Ölen aufgefunden wurden, und ihre höheren Glieder den Fetten äußerlich ähnlich sehen.

Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

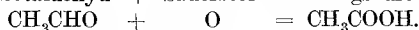
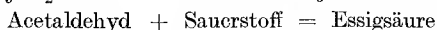
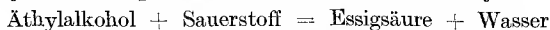
| | | |
|---------------|---|--|
| Ameisensäure | HCOOH | oder CH_2O_2 |
| Essigsäure | CH_3COOH | " $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ |
| Propionsäure | $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ | " $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ |
| Buttersäure | $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ | " $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ |
| Valeriansäure | $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ | " $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ |
| Capronsäure | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ | " $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ |
| Onanthylsäure | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ | " $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ |
| Caprylsäure | $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ | " $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ |
| Pelargonsäure | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ | " $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ |
| Caprinsäure | $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ | " $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ |
| Laurinsäure | $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ | " $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ |
| Myristinsäure | $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ | " $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ |
| Palmitinsäure | $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ | " $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ |
| Stearinsäure | $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ | " $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ |
| Arachinsäure | $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ | " $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ |
| Cerotinsäure | $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOH}$ | " $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ |
| Melissinsäure | $\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{COOH}$ | " $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ |

Die einbasischen Säuren finden sich in der Natur selten in freiem Zustande, weit verbreitet aber in gebundenem Zustande, in Form von Estern

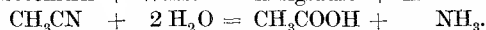
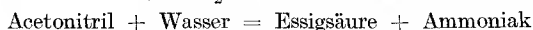
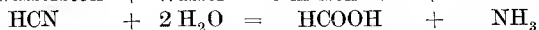
(s. S. 376 u. ff.) einwertiger Alkohole (in ätherischen Ölen und Wachsarten) und als Glycerirester (Fette und Öle) und zwar finden sich in den Wachsarten, den Fetten und Ölen fast ausschließlich die Säuren mit einer geraden Anzahl von C-Atomen. Die natürlich vorkommenden Säuren sind fast ausschließlich die normalen Verbindungen, in denen also die C-Atome in unverzweigter Kette miteinander verbunden sind und die Carboxylgruppe am Ende steht. Die Anfangsglieder der Säurereihe sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und besitzen einen stechenden Geruch, die höheren Glieder sind kristallinisch und geruchlos. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt steigt der Siedepunkt und der Schmelzpunkt, das spezifische Gewicht nimmt ab, ebenso nimmt die Löslichkeit in Wasser ab, so daß nur die ersten Glieder der Reihe in Wasser löslich sind, die höheren aber unlöslich.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde.

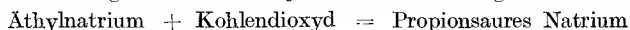


2. Durch Verseifung der Säurenitrile (Älkylcyanide) (s. unter Cyanverbindungen S. 406).

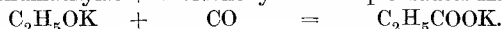
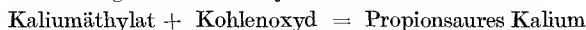


Eine Cyangruppe läßt sich in den meisten Fällen leicht in eine Carboxylgruppe überführen.

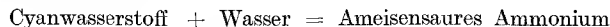
3. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die natriumorganischen Verbindungen.



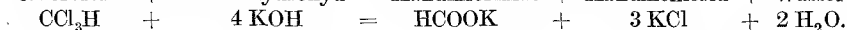
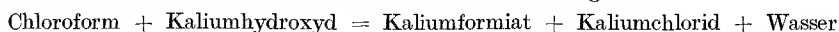
4. Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkoholate.



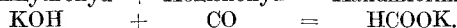
Ameisensäure (Methansäure) CH_2O_2 oder $\text{H}\cdot\text{COOH}$, *Acidum formicicum*, kommt fertig gebildet vor in den Ameisen, in den Brennhaaren der Nessel, in den Nadeln der Koniferen. Sie entsteht aus Blausäure durch Einwirkung von Wasser.



Ferner aus Chloroform durch Erhitzen mit Laugen.



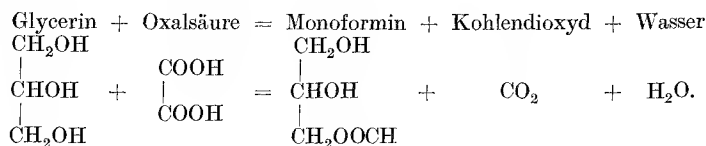
Sie wird technisch dargestellt durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ätzalkalien.



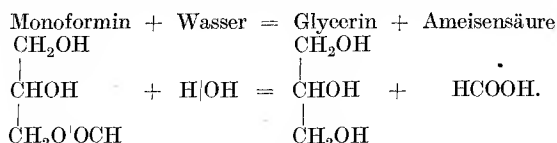
Auch aus Oxalsäure läßt sich die Ameisensäure leicht darstellen und wurde bis vor wenigen Jahren im großen ausschließlich aus dieser gewonnen. Zur Darstellung im kleinen geht man ebenfalls am besten von der Oxalsäure aus.

Man erhitzt je 1 T. kristallisierter Oxalsäure und Glycerin mit $\frac{1}{10}$ T. Wasser auf 110° , bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Hierauf läßt man erkalten, setzt etwas heißes Wasser hinzu und destilliert ab, solange noch bei 110° etwas übergeht. Der Destillationsrückstand besteht aus Glycerin; durch Zusatz neuer Mengen Oxalsäure kann man ihn nach dem gleichen Verfahren zur Darstellung weiterer Portionen Ameisensäure benützen. Das Destillat enthält Ameisensäure in wäßriger Lösung, aus welcher man die wasserfreie Säure dadurch gewinnen kann, daß man durch Zusatz von Bleikarbonat das schwerlösliche ameisen-saure Blei darstellt, dieses trocken durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Ameisensäure abdestilliert.

Vorgang. Glycerin und Oxalsäure geben beim Erhitzen *Monomeisensäureglycerinester* (*Monoformin*), Kohlendioxyd und Wasser.



Durch das Wasser wird beim Erhitzen das Monoformin zerlegt unter Rückbildung von Glycerin und Bildung von Ameisensäure.

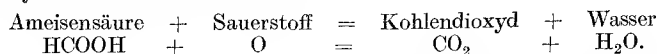


Die reine wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, die bei 99° siedet. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie Blasen. Bei 0° erstarrt sie zu Kristallen.

Als einbasische Säure gibt die Ameisensäure nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale. Dieselben werden *Formiate* genannt, z. B. *Kaliumformiat*, HCOOK , *Natriumformiat*, HCOONa . Das schwerlösliche *Bleiformiat*, $(\text{HCOO})_2\text{Pb}$, dient zur Darstellung der wasserfreien Säure.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser: $\text{HCOOH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. (Praktische Methode zur Darstellung von reinem Kohlenoxyd.)

Die Ameisensäure ist ein kräftiges Reduktionsmittel. Sie reduziert z. B. Quecksilber- und Silbersalze zu Metall, wobei sie selbst unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasser zerfällt.



Acidum formicicum. Das Arzneibuch hat unter diesem Namen eine 24–25%ige wäßrige Lösung von Ameisensäure aufgenommen. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von stechend saurem — nicht empyreumatischem —

Geruch und sehr saurem Geschmack. Spezifisches Gewicht 1,060—1,063. Mit basischer Bleiacetatlösung gibt sie einen reichlichen weißen Niederschlag von schwerlöslichem Bleiformiat. — Wird die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte Säure mit gelbem Quecksilberoxyd in der Kälte gesättigt und das klare, Quecksilberformiat enthaltende Filtrat erhitzt, so scheidet sich graues, pulvriges Quecksilber unter Kohlensäureentwicklung ab. (Identität.)

Prüfung. Die mit der 5fachen Menge Wasser verdünnte Säure soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden (Salzsäure) und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak weder durch Calciumchloridlösung (Oxalsäure), noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (Metalle, namentlich Blei). — Wird 1 cem der Säure mit 5 cem Wasser verdünnt und unter Zusatz von 1,5 g gelbem Quecksilberoxyd so lange im Wasserbade erhitzt, bis eine Gasentwicklung nicht mehr stattfindet, so soll das Filtrat nicht sauer reagieren (Essigsäure). Nur die Ameisensäure wird durch das Quecksilberoxyd zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, etwa vorhandene Essigsäure bleibt unverändert und das Filtrat enthält Quecksilberacetat, welches die saure Reaktion bedingt.) Gehaltsbestimmung siehe Maßanalyse.

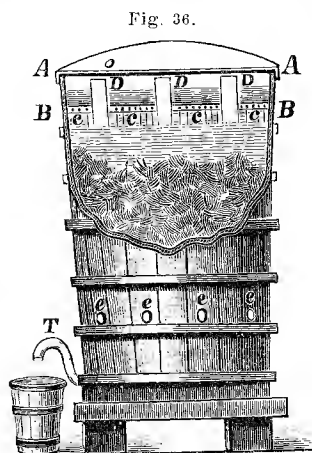
Spiritus Formicarum ist eine Auflösung von 2 T. der officinellen Ameisensäure in 13 T. Wasser und 35 T. Alkohol; er enthält also 1 Proz. wasserfreie Ameisensäure und gibt im übrigen alle für diese charakteristischen Reaktionen. Spezifisches Gewicht = 0,894—0,898. Im Verlaufe der Aufbewahrung geht der Gehalt an freier Ameisensäure durch Bildung von Ameisensäureäthylester etwas zurück.

Essigsäure (Äthansäure), $C_2H_4O_2$ oder $CH_3 \cdot COOH$, *Acidum aceticum*, bildet sich bei der Oxydation des Äthylalkohols. Praktisch wird sie nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. **1.** Durch Essigsäuregärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, **2.** durch die sogenannte Schnellessigfabrikation, **3.** aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes.

1. Durch Essigsäuregärung. Zuckerhaltige oder dünne alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Bier, Wein, Fruchtsäfte, werden bei 20—30° an der Luft stehen gelassen. Es tritt Essigsäuregärung ein, welche durch den Pilz *Bacillus Acidi acetici* (*Mycoderma aceti*) veranlaßt wird. Der *Bacillus acidi acetici* oxydiert mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft den Alkohol zu Essigsäure.

In zuckerhaltigen Flüssigkeiten wird der Alkohol erst durch alkoholische Gärung (durch Hefepilze) gebildet. Die so erhaltene Essigsäure ist sehr schwach und wird direkt als Speiseessig verbraucht. Je nach der Natur der Rohmaterialien unterscheidet man: Weinessig, Äpfellessig, Bieressig, Malzessig u. s. w.

2. Schnellessigfabrikation. Etwa 3 m hohe und 1,5 m breite Fässer aus Eichenholz haben in der Nähe des Bodens eine Abflußöffnung T. Oberhalb derselben sind kreisförmig in das Faß eine Anzahl von Luftlöchern e gebohrt, über diesen ist ein zweiter siebartig durchlöcherter, hier nicht gezeichneter Siebboden angebracht, auf welchem Holzspäne liegen, mit denen das Faß bis zu B gefüllt wird. B ist ein innen aufgelegter Deckel, der siebartig durchlöchert ist; in den feinen Sieblöchern hängen Bindfadenenden c, die nach unten hin frei hinunterhängen, nach oben hin mit einem Knoten endigen. In dem Deckel B sind außerdem noch einige größere Öffnungen, durch welche



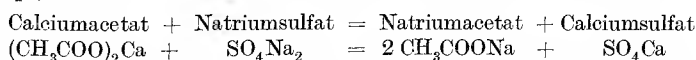
Glasröhren D hindurchgehen. Das ganze Faß ist mit dem übergreifenden Deckel A geschlossen und heißt Gradierfaß oder Essigbildner (Fig. 36).

Um in diesen Essigbildnern Essig herzustellen, wird das ganze Faß samt den Holzspänen zuerst mit fertigem Essig angefeuchtet, der den *Bacillus acidi acetici* enthält; dann gießt man alle halbe Stunden etwa 4—5 Liter Essig gut, d. h. ein Gemisch aus 1 T. Spiritus, 5 T. Wasser und 2 T. Essig oberhalb des Deckels B auf. Die Flüssigkeit, welche eine Temperatur von 35° haben muß, sickert an den Bindfadenenden hinunter, wird von den Holzspänen in sehr feiner Verteilung aufgenommen und bietet so der von den Luftlöchern e einströmenden und durch die Glasröhren D wieder entweichenden Luft eine möglichst große Oberfläche dar. Der Alkohol wird allmählich durch die Tätigkeit des *Bacillus acidi acetici* mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft in Essigsäure verwandelt, welche durch das Heberrohr T abfließt. Die aus dem ersten Faß erhaltenen Produkte passieren ein zweites und drittes Faß, bis die Oxydation zu Essigsäure beendet ist und der Essig keinen Aldehyd mehr enthält, der sich als erstes Oxydationsprodukt des Alkohols bildet.

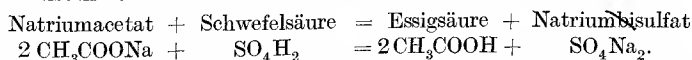
Der durch das Schnelllessigverfahren hergestellte Essig kann bis zu 14 Proz. Essigsäure enthalten. Verwendet wird der Schnelllessig meist als Speiseessig, aber auch zur Darstellung von essigsauren Salzen.

3. Holze ssig. Das bei der trockenen Destillation des Holzes (s. S. 431) erhaltene wäßrige Destillat enthält beträchtliche Mengen Essigsäure. Die Gewinnung der Essigsäure geschieht gleichzeitig mit der des Methylalkohols und des Acetons.

Zur Verarbeitung auf Essigsäure wird der Holze ssig zunächst mit Ätzkalk neutralisiert und die neutrale Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Methylalkohol und Aceton sind flüchtig und gehen in das Destillat; im Rückstand bleibt Calciumacetat. Dieses wird in Wasser gelöst, wobei ein beträchtlicher Teil der teerartigen Verunreinigungen zurückbleibt, und mit Natriumsulfat umgesetzt. Es bilden sich unlösliches Calciumsulfat (Gips) und lösliches Natriumacetat,



welches durch Eindampfen als rötlich gefärbtes Salz, Rotsalz, erhalten wird. Um aus diesem reine Essigsäure herzustellen, erhitzt man es längere Zeit auf 250—260°. Dadurch wird es nicht bloß wasserfrei, sondern es verbrennen auch alle empyreumatischen Substanzen, die aus dem Teer herkommen. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst eine Zersetzung unter Bildung von Aceton eintritt, die nicht bloß Verluste bedeutet, sondern unter Umständen auch zu gefährlichen Explosionen führen kann. Enthielt das Rotsalz kein Natriumchlorid, so kann das daraus erhaltene trockene Natriumacetat direkt mit Schwefelsäure destilliert werden; im anderen Falle muß es vorher umkristallisiert und dann natürlich nochmals entwässert werden.



Die Destillation geschieht aus gläsernen Retorten mit vorgelegtem *Liebigschen* Kühler. Durch das Aufgießen der konzentrierten Schwefelsäure steigt die Temperatur gewöhnlich schon so hoch, daß Essigsäuredämpfe übergehen. Durch vorsichtiges Erhitzen führt man die Destillation zu Ende. In der Praxis nimmt man mehr Schwefelsäure, als theoretisch nötig wäre, nämlich auf 3 Molekeln Natriumacetat 2 Molekeln Schwefelsäure (die Theorie verlangt 2 Molekeln Natriumacetat + 1 Molekel Schwefelsäure), um die Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen und eine weitergehende Zersetzung möglichst zu vermeiden. Die überdestillierte Essigsäure enthält stets Schwefeldioxyd, welches durch Zersetzung eines Teils der Schwefelsäure entsteht. Um dieses zu entfernen, wird die rohe Essigsäure mit Kaliumdichromat versetzt und von neuem destilliert. Das Schwefeldioxyd wird dadurch zu Schwefelsäure oxydiert und bleibt im Rückstand.

Die wasserfreie Essigsäure erstarrt bei niedrigerer Temperatur zu einer eisartigen Masse (daher *Eis essig* genannt), welche bei + 17° zu einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit schmilzt. Sie hat das spezifische Gewicht 1,063 bei 18° und siedet bei 118°. Mit Wasser läßt sie sich in jedem

Verhältnis mischen. Beim Mischen wasserfreier Essigsäure mit Wasser nimmt das spezifische Gewicht zuerst zu, bis die Mischung rund 77 Proz. Essigsäure enthält und das spezifische Gewicht bei 15° 1,0748 beträgt. Eine solche Säure enthält auf 1 Molekel Essigsäure 1 Molekel Wasser, ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$). Bei weiterem Zusatz von Wasser nimmt das spezifische Gewicht wieder ab und eine Mischung, welche 43 Proz. Essigsäure enthält, hat dasselbe spezifische Gewicht wie die wasserfreie Säure. Bei weiterer Verdünnung nimmt das spezifische Gewicht proportional dem Gehalt ab.

Konzentrierte Essigsäure (Eisessig) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele organische Stoffe. So löst sie z. B. ätherische Öle und viele andere organische Verbindungen mit Leichtigkeit auf. Die Dämpfe der Essigsäure sind für die Lungen schädlich; dieselben sind auch entzündlich, fordern also nach beiden Richtungen zur Vorsicht auf.

Acidum aceticum, die Essigsäure des Arzneibuches, enthält ungefähr 96 Proz. wasserfreie Essigsäure und ist eine stechend sauer riechende, stark ätzende Flüssigkeit, die auf 0° abgekühlt erstarrt, und sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis klar mischt. Sie siedet bei etwa 117–118°, ihr spezifisches Gewicht ist = 1,064. Sie führt im Handel gleichfalls den Namen Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*.

Prüfung. Der Gehalt einer Essigsäure kann durch das spezifische Gewicht allein nicht ermittelt werden (s. oben). Das Arzneibuch läßt ihn durch Titrieren feststellen. S. Maßanalyse. — Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, so soll die Färbung vor Ablauf von 10 Minuten nicht verschwinden (em pyreumatische Substanzen, Schwefeldioxyd). — Die mit der 20fachen Menge Wasser verdünnte Säure soll weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Salzsäure), noch durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Zink) verändert werden. 1 ccm Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung gemischt, soll im Verlaufe einer Stunde keine Braunfärbung zeigen (Arsen).

Acidum aceticum dilutum, verdünnte Essigsäure, enthält 30 Proz. wasserfreier Essigsäure. Spezifisches Gewicht = 1,041. Die Prüfung erfolgt, wie unter Acidum aceticum angegeben. Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Acetum, Essig. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch einen 6 Proz. Essigsäure enthaltenden Essig aufgenommen, der [entweder] nach dem Verfahren der Schnellessigfabrikation dargestellt [oder auch durch Mischen von Essigsäure mit Wasser hergestellt sein kann]. — Der Essig ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmack und dem eigentümlich stechenden Geruch der Essigsäure. DAB

Prüfung. Der Essig sei klar. Eine Trübung könnte durch Anwesenheit von Essigälchen (*Anguilulae aceti*) bedingt sein. Durch Schwefelwasserstoff werde er nicht verändert (Metalle, wie Kupfer, Blei, Zink). — Werden 20 ccm des Essigs mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung und 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gemischt, so soll das Filtrat weder Schwefelsäure noch Chlor enthalten, also auf neuen Zusatz von Baryumnitrat oder Silbernitrat keine Trübung mehr geben. Die geringen zugelassenen Mengen Schwefelsäure und Chlor stammen aus dem bei der Fabrikation

zur Verwendung kommenden Brunnenwasser. — Wird auf ein Gemisch aus 2 ccm reiner Schwefelsäure und 2 ccm Essig vorsichtig 1 ccm Ferrosulfatlösung geschichtet, so soll an der Berührungsfläche keine braune Zone sich bilden. (Salpetersäure, die gleichfalls durch das zur Darstellung verwendete Brunnenwasser hineingelangt sein kann.) — 100 g Essig sollen höchstens 0,5 g Verdampfungsrückstand hinterlassen. Derselbe soll keinen scharfen oder bitteren Geschmack besitzen (Pfeffer oder sonstige Gewürze) und muß beim Verbrennen eine alkalisch reagierende Asche geben. Neutrale oder saure Reaktion würden auf Anwesenheit von Mineralsäure, namentlich Schwefelsäure schließen lassen. — Über die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Acetum pyrolignosum crudum, roher Holzessig, entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes und enthält neben Essigsäure und Wasser hauptsächlich Aceton, Methylalkohol, ferner kleine Mengen von Phenolen und teerartigen Substanzen. Er ist eine braune, zugleich nach Teer und nach Essigsäure riechende Flüssigkeit von schwach bitterem, saurem Geschmack. Beim Aufbewahren scheiden sich aus ihm teerartige Substanzen ab.

Prüfung. Der mit gleichem Volumen Wasser verdünnte, hierauf filtrierte Holzessig werde durch Kaliumferrocyanid höchstens hellblau gefärbt (kleine Mengen von Eisenoxysalz sind zugelassen, da die Destillation aus eisernen Apparaten erfolgt), ferner durch Baryumnitratlösung oder Silbernitratlösung nicht mehr als opalisierend getrübt (enthalte also nur Spuren von Schwefelsäure bzw. Chlor) und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Blei, Kupfer, Zink). Der Holzessig enthalte mindestens 6 Proz. Essigsäure (s. Maßanalyse).

Acetum pyrolignosum rectificatum, rektifizierter Holzessig, wird durch Rektifikation des rohen Holzessigs gewonnen. Er bildet eine hellgelbe, klare Flüssigkeit von saurem, teerartigem Geruch und Geschmack.

Prüfung. Gereinigter Holzessig werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (Metalle, wie Blei, Kupfer, Zink). Er enthalte weder Schwefelsäure, Chlor noch Metalle, werde also weder durch Baryumnitrat, Silbernitrat noch durch Schwefelwasserstoff verändert. Der Essigsäuregehalt betrage 5–5,4 Proz. (s. Maßanalyse). Eine Mischung von 1 ccm gereinigtem Holzessig, 9 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure soll 20 ccm Kaliumpermanganatlösung 1:1000 binnen 5 Minuten entfärben (Empyreu matische Stoffe).

Salze der Essigsäure.

Die Essigsäure ist eine einbasische Säure, weil sie eine Carboxylgruppe enthält. Sie bildet deshalb nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale (abgesehen von den basischen Salzen, deren Bildung nicht von der Säure, sondern von den Basen abhängig ist). Es gibt allerdings auch sogenannte saure Salze der Essigsäure, diese sind aber aufzufassen als Verbindungen von 1 Molekel des neutralen Salzes mit einer oder mehreren Molekeln Essigsäure und nicht als eigentliche saure Salze.

Natriumacetat, $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$, **Natrium aceticum**, essigsäures Natrium. Holzessig wird mit Natriumcarbonat neutralisiert, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand auf etwa 250° erhitzt und aus Wasser umkristallisiert. Im kleinen stellt man Natriumacetat dar durch Neutralisation von reiner verdünnter Essigsäure mit reinem Natriumcarbonat und Eindampfen zur Kristallisation. Das Salz bildet farblose prismatische Kristalle. In Wasser ist es sehr leicht löslich, auch in Alkohol löst es sich. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst in seinem Kristallwasser, wird dann nach Abgabe des Wassers pulverförmig trocken und schmilzt bei höherem Erhitzen zu einer

öigen Flüssigkeit, die beim Abkühlen strahlig-kristallinisch erstarrt. Das so dargestellte wasserfreie Natriumacetat dient zur Darstellung von Essigsäureestern (Essigäther).

Prüfung. Die wäßrige Lösung bläut rotes Lackmuspapier, rötet Phenolphthaleinlösung dagegen nicht oder höchstens sehr schwach. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt (Identität). Die wäßrige Lösung (1 = 20) soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Blei, Kupfer), ebenso nicht durch Baryumnitratlösung (Sulfate) und durch Ammoniumoxalatlösung (Calciumsalze). Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure soll die Lösung (1 = 40) durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (Chloride). Kaliumferrocyanidlösung soll die Lösung (1 = 20) nicht blau färben (Eisen).

Kaliumacetat, CH_3COOK , *Kalium aceticum*, essigsäures Kalium, wird durch Sättigen von Kaliumbicarbonat mit Essigsäure, Eindampfen der Lösung und Eintrocknen im Wasserbade, schließlich Erhitzen über freiem Feuer, erhalten. Es ist ein weißes, glänzendes, an der Luft schnell zerfließendes Salz von schwach alkalischer Reaktion, 1 T ist in 0,36 T. Wasser oder in 1,4 T. Weingeist löslich.

Offizinell ist eine wäßrige Lösung von Kaliumacetat.

Liquor Kalii acetici. In 50 T. Acidum aceticum dilutum werden allmählich 24 T. Kaliumbicarbonat eingetragen. Die erhaltene Lösung wird, um die Kohlensäure vollkommen zu entfernen, kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit Kaliumbicarbonat neutralisiert und nach dem Erkalten so weit mit Wasser verdünnt, daß das spezifische Gewicht 1,176—1,180 beträgt. 3 T. enthalten 1 T. Kaliumacetat.

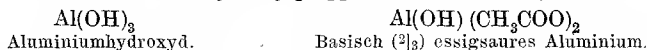
Prüfung. Die Lösung soll klar und farblos sein und neutral oder kaum sauer reagieren. Nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser soll sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Kupfer, Blei) noch durch Baryumnitratlösung (Sulfate) verändert werden. Nach Zusatz von Salpetersäure darf sie durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (Chloride). Die Lösung soll nicht brenzlich riechen (emphyreumatische Stoffe aus Holzessig).

Ammoniumacetat, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, essigsäures Ammonium, wird als zerfließliche Masse erhalten, wenn man in konzentrierte Essigsäure (Eisessig) gepulvertes Ammoniumcarbonat einträgt. Die wäßrige Lösung gibt beim Eindampfen Ammoniak ab und hinterläßt saure Ammoniumacetate von wechselnder Zusammensetzung. Offizinell ist eine wäßrige Lösung von Ammoniumacetat.

Liquor Ammonii acetici. 5 T. Ammoniakflüssigkeit werden mit 6 T. Acidum aceticum dilutum gemischt und in einer Porzellanschale kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wird die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und nach dem Filtrieren mit so viel Wasser verdünnt, daß das spezifische Gewicht = 1,032—1,034 ist. 100 T. enthalten 15 T. Ammoniumacetat, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Prüfung auf Metalle, Sulfate und Chloride, wie unter Liquor Kalii acetici.

Calciumacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, essigsäures Calcium, wird in rohem Zustande durch Neutralisation von Holzessig mit Kalkmilch dargestellt und dient in der Technik als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Essigsäure und ihrer Verbindungen. Es kommt in den Handel unter dem Namen holzessigsaurer Kalk oder kurz Holzkalk.

Aluminiumacetat. Das normale Aluminiumacetat würde die Formel $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ haben. Dieses Salz ist im trockenen Zustande nicht bekannt. Die als „Aluminiumacetat“ oder als „essigsäure Tonerde“ bezeichnete Verbindung ist ein basisches Salz, und zwar $\frac{2}{3}$ essigsäure Tonerde, d. h. Aluminiumhydroxyd, in welchem zwei von den vorhandenen drei Hydroxylgruppen durch den Essigsäurerest ersetzt sind.

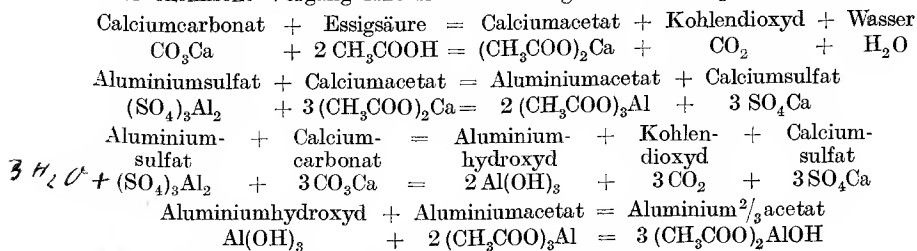


Liquor Aluminiumi acetici, Aluminiumacetatlösung, ist in Wirklichkeit eine Lösung von basischem Aluminiumacetat und müßte richtiger als *Liquor Aluminiumi subacetici* bezeichnet werden.

Darstellung. Man löst 30 T. Aluminiumsulfat in 80 T. Wasser, fügt 36 T. verdünnte Essigsäure hinzu und trägt in diese Flüssigkeit unter beständigem Umrühren

eine Anreicherung von 13 T. Calciumcarbonat in 20 T. Wasser ein. Die Mischung bleibt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren stehen. Man seiht alsdann durch, preßt den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen, ab und filtriert die Flüssigkeit.

Der chemische Vorgang läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:



Es entsteht unter Entweichen von Kohlendioxyd ein Niederschlag von Calciumsulfat und eine Lösung von basischem Aluminiumacetat.

Die Aluminiumacetatlösung ist eine klare, farblose Flüssigkeit, spezifisches Gewicht 1,044—1,048; in 100 T. sind 7,5—8,0 T. basisches Aluminiumacetat, $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$, enthalten. Sie riecht schwach nach Essigsäure, reagiert sauer und besitzt einen süßlich-zusammenziehenden Geschmack. Sie gerinnt beim Erhitzen im Wasserbade nach Zusatz einer kleinen Menge (2 Proz.) Kaliumsulfat und wird beim Erkalten wieder flüssig und klar. Dieses Verhalten ist für das Aluminium $^{\frac{2}{3}}$ acetat eigentümlich und kann theoretisch nicht erklärt werden. Beim Aufkochen erfolgt Abscheidung eines starken Niederschlages, indem Spaltung in Aluminiumhydroxyd und Essigsäure eintritt.

Prüfung. Die Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (braune Färbung oder Fällung = Blei; bezieht sich darauf, daß Aluminiumacetatlösungen auch durch Umsetzen von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat bereitet werden). — Beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Alkohol trete sogleich nur ein Opalisieren, aber kein Niederschlag auf. (N = unzulässige Mengen von Calciumsulfat.) — Werden 10 g mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak in der Wärme gefällt, so sollen nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 0,23 bis 0,26 g Aluminiumoxyd erhalten werden, wodurch der richtige Gehalt an basischem Aluminiumacetat festgestellt wird. — Eine Mischung aus 1 cem Aluminiumacetatlösung und 3 cem Zinnchlorürlösung soll nach Verlauf einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen (Arsen).

Bleiacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 3 \text{H}_2\text{O}$, **Plumbum aceticum**, essigsäures Blei, Bleizucker, wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten. Das neutrale Salz kristallisiert aus schwach essigsaurer wäßriger Lösung mit 3 Molekeln Wasser in Form farbloser, glänzender, durchscheinender rhombischer Säulen.

An der Luft geben die Kristalle etwas Essigsäure ab — sie riechen nach Essigsäure — und bedecken sich mit einer Schicht von unlöslichem, basischem Bleicarbonat. 1 T. ist in 2,3 T. Wasser oder in 29 T. Weingeist löslich. Die wäßrige Lösung schmeckt süßlich adstringierend (daher Bleizucker genannt) und gibt mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei, PbS , mit Schwefelsäure weißes Bleisulfat, SO_4Pb , mit Kaliumjodid gelbes Bleijodid, PbJ_2 . Die kalt gesättigte wäßrige Lösung bläut rotes Lackmuspapier, weil das Salz stets schwach basisch ist infolge Abdunsten von Essigsäure; nach starkem Verdünnen mit Wasser zeigt sie saure Reaktion, infolge einer Dissoziation des Salzes.

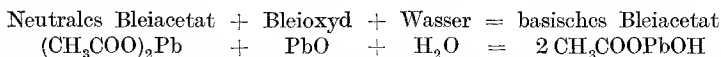
Prüfung. In der 10fachen Menge Wasser löse sich das Bleiacetat entweder klar oder nur schwach opalisierend auf; starke Trübung würde ungehörigen Gehalt an Bleisubcarbonat anzeigen. — Die wäßrige Lösung gebe mit Ferrocyankalium einen rein weißen Niederschlag. Bläuliche Färbung würde Eisen, rötliche Kupfer anzeigen.

Plumbum aceticum crudum, rohes Bleiacetat (Bleizucker), wird technisch durch Auflösen von Bleiglätte in Holzessig gewonnen.

Prüfung. 1 T. des Salzes darf mit 3 T. Wasser eine opalisierende Lösung geben,

in welcher jedoch durch Ferrocyankalium kein gefärbter Niederschlag entstehen darf (Eisen oder Kupfer).

Basisches Bleiacetat ist in dem *Liquor Plumbi subacetici*, Bleiessig, Bleiextrakt, enthalten. Zur Darstellung des letzteren werden 3 T. rohes Bleiacetat mit 1 T. Bleiglätte und 0,5 T. Wasser so lange im Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch eine rötlich-weiße oder weiße Farbe angenommen hat. Hierauf setzt man noch 9,5 T. vorher ausgekochtes Wasser hinzu, erwärmt kurze Zeit und läßt dann erkalten. Die in einem gut verschlossenen Gefäße abgesetzte Flüssigkeit wird filtriert und durch Verdünnen mit Wasser auf das spezifische Gewicht 1,235—1,240 gebracht. Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher; neutrales Bleiacetat verbindet sich mit Bleioxyd und Wasser zu basischem Bleiacetat.



Der Bleiessig bildet eine farblose Flüssigkeit von süßem, adstringierendem Geschmack und alkalischer Reaktion (Unterschied von neutralem Bleiacetat). Schwefelwasserstoff fällt daraus schwarzes Bleisulfid, PbS, Natriumhydroxyd weißes Bleihydroxyd, Pb(OH)₂, das im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist. — Auf Zusatz von Ferriehlorid entsteht unter Abscheidung von Bleichlorid eine Mischung von rötlicher Farbe. Es werden nämlich Ferriacetat und Ferrihydroxyd gebildet.

Prüfung. Der mit Essigsäure angesäuerte Bleiessig soll auf Zusatz von Kaliumferrocyanid einen rein weißen Niederschlag geben (vgl. Bleiacetat S. 353).

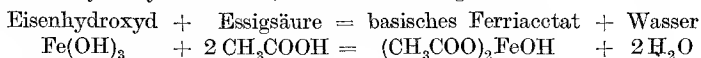
Der Bleiessig zieht aus der Luft sehr leicht Kohlensäure an und trübt sich dann unter Bildung von basischem Bleicarbonat. Er ist daher in nicht zu großen, bis unter den Stopfen gefüllten, gut verschlossenen Gefäßen vorsichtig aufzubewahren.

Zinkacetat, (CH₃COO)₂Zn + 2 H₂O, *Zincum aceticum*, wird durch Auflösen von Zinkoxyd oder Zinkcarbonat in verdünnter Essigsäure erhalten. Aus der schwach essigsauren Lösung kristallisiert das Salz in weißen, glänzenden Schuppen mit 2 Molekeln H₂O.

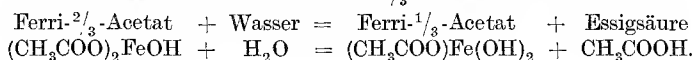
1 T. ist in 3 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch in 36 T. Weingeist löslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und nimmt auf Zusatz von Ferriehlorid eine tiefrote Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat); — auf Zusatz von Kalilauge entsteht ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd, Zn(OH)₂, der im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist; aus dieser alkalischen Lösung fällt Schwefelwasserstoff weißes Schwefelzink, ZnS. (Magnesiumhydroxyd würde in Kalilauge unlöslich sein.)

Prüfung. Aus der 10prozentigen wäßrigen Lösung soll durch Schwefelwasserstoff ein rein weißer Niederschlag (ZnS) gefällt werden (Cadmium fällt gelb, Kupfer schwarz, Blei braunschwarz, Eisen schwarz). Die vom Schwefelzink abfiltrierte Flüssigkeit darf keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder Erden) und beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure keine schwarze Färbung annehmen. Dieselbe könnte von empyreumatischen organischen Substanzen herrühren, auch von anderen organischen Säuren, z. B. Weinsäure.

Offizinell war früher noch eine Lösung von basischem Ferriacetat, *Liquor Ferri subacetici*. Derselbe wurde dargestellt durch Auflösen von frisch-gefälltem Eisenhydroxyd in kalter, verdünnter Essigsäure.



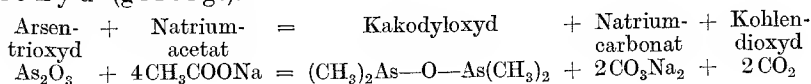
Beim Kochen scheidet sich unlösliches $\frac{1}{3}$ -Acetat aus.



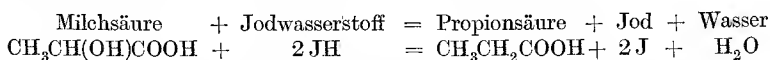
Reaktionen der Essigsäure.

Essigsäure Salze geben mit Eisenchlorid eine Rotfärbung. Beim Kochen scheidet sich basisches Ferriacetat aus. — Erhitzt man Essigsäure oder essig-

saure Salze mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure, so bildet sich **Essigäther**, der durch seinen Geruch kenntlich ist. — Kleine Mengen von Essigsäure (essigsäure Salze) lassen sich mit Hilfe der **Kakodylreaktion** nachweisen. Erhitzt man z. B. Natriumacetat mit Arsen trioxyd so tritt ein höchst widerlicher Geruch auf. Es bildet sich das flüchtige **Kakodyloxyd** (giftig!).



Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, entsteht durch Oxydation des normalen Propylalkohols oder durch Reduktion der Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure.



Sie bildet eine der Essigsäure sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 140° siedet. In Wasser ist sie in jedem Verhältnisse löslich.

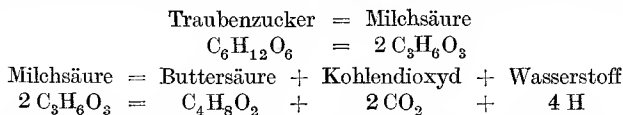
Buttersäuren, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ oder $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

Es sind 2 Isomere möglich und bekannt:



Normale Buttersäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ oder Gärungsbuttersäure kommt als Buttersäureglycerinester im Butterfett vor. Sie entsteht ferner bei der Buttersäuregärung aus Zucker, Stärke und Milchsäure, oder durch Oxydation von normalem Butylalkohol.

Darstellung. Man versetzt eine Traubenzuckerlösung mit saurer Milch, faulem Käse und Kreidepulver und läßt bei $30-35^\circ$ gären. Es bildet sich infolge der Lebenstätigkeit der Milchsäurebakterien zunächst Milchsäure (milchsaures Calcium), das bei weiterer Einwirkung der Bakterien in buttersaures Calcium umgewandelt wird.



Auch Stärke (Stärkekleister) liefert bei gleicher Behandlung Buttersäure.

Das buttersaure Calcium wird entweder direkt mit konzentrierter Salzsäure zerlegt, wobei sich die Buttersäure als ölige Flüssigkeit auf der Chlorkaliumlauge abscheidet, oder es wird durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung in buttersaures Natrium verwandelt und aus diesem die Buttersäure durch 50prozentige Schwefelsäure abgeschieden. Die Buttersäure wird durch Destillation gereinigt. Sie ist eine ölige, konzentriert ähnlich wie Essigsäure riechende Flüssigkeit, die bei -12° fest wird und bei 163° siedet. In verdünntem Zustande besitzt die Buttersäure einen unangenehmen ranzigen Geruch. Sie ist in Wasser löslich, wird aber aus ihrer Lösung durch Salze

abgeschieden (ausgesalzen). Von den Salzen ist das Calciumsalz wichtig $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$, welches in kaltem Wasser löslicher ist als in heißem.

Isobuttersäure, $(CH_3)_2CH \cdot COOH$, kommt in freiem Zustande im Johannisbrot, den Früchten von *Siliqua dulcis*, vor und kann durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten werden. Sie ist der normalen Buttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser und siedet bei 154° . Ihr Calciumsalz, $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$, ist in heißem Wasser löslicher als in kaltem.

Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$ oder C_4H_9COOH . Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur 2 praktisches Interesse.

Normale Valeriansäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird durch Oxydation des normalen Amylalkohols erhalten. Sie entsteht ferner neben Propionsäure bei der Valeriansäuregärung aus Zuckerarten, auch aus Milchsäure. Sie siedet bei 184 — 185° und ist der Buttersäure ähnlich; sie löst sich aber nur schwer in Wasser.

Isovaleriansäure oder die gewöhnliche Valeriansäure, *Acidum valerianicum*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist in freiem Zustande in der Wurzel von *Valeriana officinalis* und *Angelica officinalis* enthalten und wurde früher durch Destillation der Baldrianwurzel mit Wasser gewonnen. Gegenwärtig wird sie durch Oxydation des Isoamylalkohols (Gärungsamylalkohols) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche bei 175° siedet. In Wasser ist sie schwer löslich. Von den Salzen finden bisweilen pharmazeutische Verwendung: ein basisches Wismutsalz von unbestimmter Zusammensetzung, *Bismutum valerianicum*, und das Zinksalz, $(C_4H_9COO)_2Zn + 2H_2O$, *Zincum valerianicum*.

Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$ oder $C_5H_{11}COOH$, Hexylsäure, kommt im freien Zustande im Schweiß, als Glycerinester in einigen Fetten, z. B. im Kokosfett, in der Kuhbutter und in der Ziegenbutter vor. Sie entsteht neben der Buttersäure bei der Buttersäuregärung. Die Säure siedet bei 205° und besitzt einen unangenehmen, schweißartigen Geruch, besonders in verdünntem Zustande. Die konzentrierte Säure riecht stechend sauer.

Önanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$ oder $C_6H_{13}COOH$, n-Heptylsäure entsteht durch Oxydation von Önanthol, (Önanthalddehyd, $C_6H_{11}CHO$), der durch Destillation von Ricinusöl erhalten werden kann.

Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$ oder $C_7H_{15}COOH$, ist als Glycerinester in der Ziegenbutter und im Kokosfett enthalten.

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$ oder $C_8H_{17}COOH$, ist in dem Kraut von Pelargonium roseum enthalten.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$ oder $C_9H_{19}COOH$, ist als Glycerinester in der Kuhbutter, in der Ziegenbutter und im Kokosfett enthalten.

Die höheren Fettsäuren.

Die wichtigsten der höheren Fettsäuren bilden entweder im freien Zustande oder in Form von Fettsäure-Glycerinestern den Hauptbestandteil

der natürlich vorkommenden Fette und Öle des Tier- und Pflanzenreiches, auch kommen sie als Ester einwertiger Alkohole in den Wachsarten vor. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur sämtlich fest, in Wasser so gut wie unlöslich. Aus Alkohol und Äther können sie kristallisiert werden. Unter vermindertem Druck lassen sie sich destillieren, bei gewöhnlichem Luftdruck sind sie nicht unzersetzt destillierbar. Sie werden aus den Fetten und Ölen dargestellt, indem man dieselben mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Kalkmilch verseift. Die resultierenden Kali-, Natron- oder Kalkseifen werden durch Säuren zerlegt, worauf sich die in Wasser unlöslichen Fettsäuren abscheiden. Auch durch überhitzten Wasserdampf lassen sich die Fettsäuren aus den Glycerinestern abscheiden. Man erhält auf diese Weise stets Gemenge verschiedener Fettsäuren, welche durch geeignete Operationen, z. B. Umkristallisieren oder fraktioniertes Füllen, getrennt werden (s. Glycerin S. 327).

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, kommt als Glycerinester im Oleum Lauri (von *Laurus nobilis*) vor, ferner im Kokostalg und in den Pichurimbohnen. Weiße, bei 43° schmelzende Nadeln.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, als Glycerinester im Oleum Nucistae (von *Myristica moschata*), ferner im Kokosfett und im Walrat. Bei 54° schmelzende Kristallblättchen.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, als Glycerinester neben Stearinsäure und Ölsäure in allen animalischen und vegetabilischen Fetten, im japanischen Wachs, im Walrat und im Bienenwachs. Bei 62° schmelzende Kristallschuppen.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, ist an Glycerin gebunden in den meisten, namentlich den festen Fetten (Tal) vorhanden. Sie bildet weiße, bei 69° schmelzende Blättchen. Die im Handel vorkommende Stearinsäure, *Acidum stearinicum*, Stearin, ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure und dient besonders zur Kerzenfabrikation. In der Pharmazie findet sie zur Bereitung einiger Salben Anwendung.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, kommt als Glycerinester in der Butter und namentlich in dem Arachisöl (von *Arachis hypogaea*) vor. Kleine, glänzende, bei 75° schmelzende Blätter.

Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, kommt in freiem Zustande im Bienenwachs und im Caraubawachs vor; als Cerotinsäure-Ceryläther bildet sie den Hauptbestandteil des chinesischen Wachses. Körnige, bei 78° schmelzende Kristalle.

Salze der höheren Fettsäuren, besonders der Palmitin- und Stearinsäure, sind die Seifen und Pflaster. Diese sollen im Anschluß an die Fette und Öle besprochen werden.

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

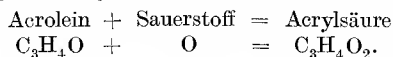
| | | | |
|---------------|-------------------------------|-------------|--|
| Acrylsäure | $C_3H_4O_2$ oder C_2H_3COOH | Tiglinsäure | $C_5H_8O_2$ oder C_4H_7COOH |
| Crotonsäuren | $C_4H_6O_2$ „ C_3H_5COOH | Ölsäure | $C_{18}H_{34}O_2$ „ $C_{17}H_{33}COOH$ |
| Angelicasäure | $C_5H_8O_2$ „ C_4H_7COOH | Erucasäure | $C_{22}H_{42}O_2$ „ $C_{21}H_{41}COOH$ |

Die Säuren dieser Reihe, die wegen ihres wichtigsten Vertreters auch Ölsäurereihe oder nach dem ersten Vertreter Acrylsäurereihe genannt wird, sind als Oxydationsprodukte der ungesättigten primären Alkohole aufzufassen. Sie unterscheiden sich von den Fettsäuren durch eine Differenz von minus $2H$, weil zwei Kohlenstoffatome untereinander doppelt gebunden sind,



Von praktischer Wichtigkeit ist in der ganzen Reihe eigentlich nur die Ölsäure.

Acrylsäure (Propensäure), $C_3H_4O_2$ oder $CH_2=CH-COOH$, wird durch Oxydation des zugehörigen Aldehydes, des Acroleins, erhalten.



Sie ist eine der Essigsäure ähnliche, bei $139-140^\circ$ siedende Flüssigkeit.

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, wird durch Oxydation des Crotonaldehydes erhalten und ist in verschiedenen isomeren Modifikationen bekannt.

Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, *Acidum oleinicum*, Olein, kommt als Ölsäureglycerinester in den meisten Fetten und Ölen vor. Namentlich die flüssigen Fette, d. h. die Öle, sind besonders an Ölsäureglycerinester reich; fettes Mandelöl ist beinahe reiner Ölsäureglycerinester. Zur Darstellung von Ölsäure werden meist fette Öle verarbeitet; große Quantitäten aber werden auch als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation erhalten.

Die Ölsäure bildet ein farbloses Öl, das bei $+4^\circ$ erstarrt und dann bei $+14^\circ$ wieder schmilzt. In reinem Zustande ist sie geruchlos und rötet Lackmuspapier nicht. An der Luft absorbiert sie, namentlich wenn sie nicht ganz rein ist, Sauerstoff, reagiert dann sauer und nimmt eine gelbliche Färbung an. Mit Basen gibt sie Salze, die denen der Fettsäuren ganz ähnlich sind. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind wie die der höheren Fettsäuren Seifen. Das Bleisalz, durch seine Löslichkeit in Äther gekennzeichnet, ist die Grundlage verschiedener Pflaster.

Bringt man die Ölsäure mit wenig salpetriger Säure zusammen — schüttet man z. B. Kupferschnittel in ein Reagenzrohr, übergießt dieselben mit kalter Selpetersäure und schichtet Ölsäure darauf — so erfährt sie eine eigentümliche Umwandlung. Sie geht nämlich in die isomere feste Elaidinsäure (Schmelzpunkt 51°) über. Die Reaktion ist von dem Arzneibuche zur Prüfung vieler fetten Öle benützt worden; sie heißt kurz die Elaidinprobe.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, ist als Glycerinester im fetten Öle des schwarzen und des weißen Senfes enthalten und bildet lange, bei $33-34^\circ$ schmelzende Nadeln.

Der Ölsäure sehr ähnlich sind zwei noch wenig untersuchte Säuren, die Leinölsäure und die Ricinusölsäure.

Leinölsäure, kommt als Glycerinester in allen trocknenden Ölen, z. B. Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nußöl vor. Sie bildet ein gelbliches Öl. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert. Sie ist ein Gemisch mehrerer Säuren der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$.

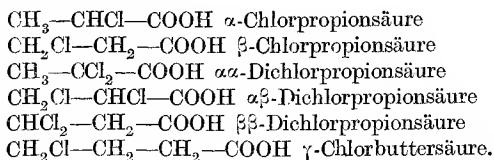
Ricinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, kommt als Glycerinester im Ricinusöl vor und bildet ein farbloses, bei 0° erstarrendes Öl. Durch salpetrige Säure geht sie in feste Ricin-elaidinsäure über.

Halogenfettsäuren.

Die Wasserstoffatome der Fettsäuren (mit Ausnahme des in der Carboxylgruppe stehenden) sind durch Halogenatome ersetzbar, z. B. CH_3COOH Essigsäure, $CH_2ClCOOH$ Monochloressigsäure, $CHCl_2COOH$ Dichloressigsäure, CCl_3COOH Trichloressigsäure.

Die halogensubstituierten Fettsäuren bilden sich z. T. durch direkte Einwirkung von Halogen auf die Fettsäuren; ferner durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff an ungesättigte Säuren. Auch durch Einwirkung von Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor auf Oxysäuren lassen sich die Halogenfettsäuren erhalten. Endlich entstehen sie auch durch Oxydation halogensubstituierter Alkohole und Aldehyde, z. B.

Trichloressigsäure aus Chloral. Da bei Fettsäuren mit längerer Kette die Halogenatome an den verschiedensten C-Atomen stehen können, gibt es zahlreiche isomere Halogenfettsäuren. Man bezeichnet die Stellung der Halogenatome mit den griechischen Buchstaben α , β , γ , δ , ε u. s. w., indem man mit dem C-Atom beginnt, welches der Carboxylgruppe zunächst steht, z. B.



Durch naszierenden Wasserstoff lassen sich die Halogenfettsäuren wieder in gewöhnliche Fettsäuren zurückverwandeln.

Die Halogenatome sind durch andere Elemente und Atomgruppen austauschbar, z. B. Chlor durch Brom und Jod, Brom durch Jod (umgekehrt wie bei den Halogensalzen).

Kaliumhydroxyd oder feuchtes Silberoxyd (auch schon kochendes Wasser) ersetzen in der Regel Halogen durch die Hydroxylgruppe (OH) (Bildung von Oxysäuren).

Kaliumsulfhydrat ersetzt Halogen durch die SH-Gruppe (Thiooxysäuren).

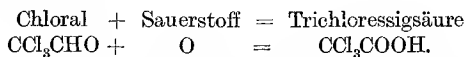
Ammoniak ersetzt Halogen durch die Amidogruppe (Amidofettsäuren).

Cyankalium ersetzt Halogen durch die CN-Gruppe (Cyanfettsäuren).

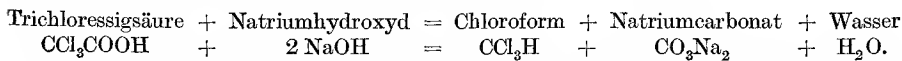
Monochloressigsäure, CH_2ClCOOH , *Acidum monochloraceticum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure erhalten und bildet sehr leicht lösliche, hygroscopische Kristalle, die bei 62° schmelzen und bei 178° siedend. Die Säure wird in konzentrierter Lösung bisweilen als Atzmittel bei Warzen oder Hühneraugen benützt, es ist jedoch Vorsicht anzuempfehlen!

Dichloressigsäure, CHCl_2COOH , entsteht durch weitere Einwirkung von Chlor auf Essigsäure oder Monochloressigsäure. Sie ist flüssig und siedet bei 190° .

Trichloressigsäure, CCl_3COOH , *Acidum trichloraceticum*, wird durch Oxydation von Chloral mit rauchender Salpetersäure und nachfolgende Destillation dargestellt.



Die Säure bildet farblose, leicht zerfließliche Kristalle. Sie ist in Wasser, Weingeist und Äther leicht löslich. Schmelzpunkt 55° , Siedepunkt 195° . Die Säure zerfällt beim Destillieren mit Wasser oder Natriumcarbonat oder Natronlauge in Chloroform und Kohlensäure.



Prüfung. Die wäßrige Lösung (1=10) darf durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden (Salzsäure). Über die Prüfung auf Monochloressigsäure siehe Maßanalyse.

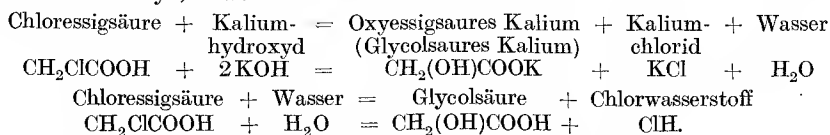
Einbasische Oxysäuren.

Sie leiten sich von Säuren dadurch her, daß ein außerhalb der Carboxylgruppe stehendes H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt wird. Dadurch erhalten diese Verbindungen zugleich einen alkoholischen Charakter; sie sind zugleich Säuren, weil sie die Carboxylgruppe enthalten, und Alkohole, weil eine alkoholische Gruppe in ihnen enthalten

sind; z. B. leitet sich von der Essigsäure die Oxyessigsäure (Glycolsäure), $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$, ab. Dieselbe enthält neben der Carboxylgruppe $-\text{COOH}$ noch die primär-alkoholische Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Die alkoholischen Gruppen folgen auch in diesen Verbindungen den allgemeinen Reaktionen, d. h. die primären werden bei der Oxydation in die Aldehydgruppe $-\text{CHO}$ und weiterhin in die Carboxylgruppe $-\text{COOH}$ verwandelt, die sekundären gehen in die Ketongruppe $=\text{CO}$ über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

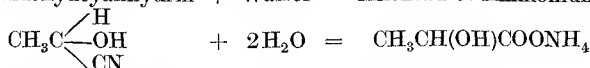
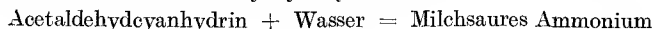
1. Durch Behandeln der Halogenfettsäuren mit Wasser, Kaliumhydroxyd oder feuchtem Silberoxyd, z. B.



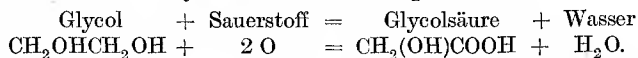
2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren.



3. Durch Verseifen der Aldehydecyanhydrine.



4. Durch teilweise Oxydation der zweiwertigen Alkohole.

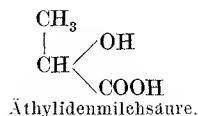
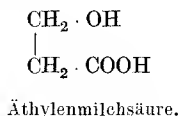


Die einfachste Oxyssäure wäre die Oxyameisensäure, HOCOOH . Sie ist aber nichts anderes als die schon im anorganischen Teil besprochene Kohlensäure, $\text{CO}(\text{OH})_2$.

Oxyessigsäure (Äthanolsäure), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ oder $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$, Glycolsäure, wird durch Oxydation des Glycols oder durch Einwirkung von Kalilauge auf Monochloressigsäure, oder durch Behandeln von Amidoessigsäure (Glycocoll) mit salpetriger Säure erhalten (s. oben, Bildungsweisen). Sie bildet farblose, leicht zerfließliche Kristalle (Schmelzpunkt 80°).

Die für uns wichtigen einbasischen Oxyssäuren sind die Oxypropionsäuren oder Milchsäuren.

Oxypropionsäuren (Propanolsäuren), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, Milchsäuren. Von der Propionsäure, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$, müssen sich theoretisch zwei verschiedene Oxyssäuren ableiten lassen, je nachdem die Ersetzung eines H-Atomes durch die OH-Gruppe in dem CH_3 -Gruppe oder in den CH_2 -Gruppen stattfindet. Den beiden möglichen Säuren würden demnach folgende Formeln zukommen:



Den Namen „Äthylidenmilchsäure“ führt die eine deswegen, weil in ihr der Äthylidenrest $\text{CH}_3\text{—CH=}$ enthalten ist, die andere heißt „Äthylenmilchsäure“, weil sie sich vom Äthylenrest $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ ableitet.

1. Äthylidenmilchsäure, $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$, α -Oxypropionsäure, kommt in drei optisch isomeren Modifikationen, als Rechts-, Links- und inaktive Äthylidenmilchsäure vor. (S. optische Aktivität S. 364.)

a) Linksmilchsäure. Entsteht bei der Gärung von Kohlehydraten durch einen besonderen Mikroorganismus (*Bacillus Acidi laevolactici*) und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links.

b) Rechtsmilchsäure. Sie entsteht durch einen besonderen Gärungserreger (*Bacillus Acidi paralactici*). Sie wurde zuerst in der Fleischflüssigkeit aufgefunden und aus Fleischextrakt gewonnen. Daher ihr Name Fleischmilchsäure, Paramilchsäure. Sie entspricht in allen Punkten der gewöhnlichen (inaktiven) Gärungsmilchsäure. Doch ist sie optisch rechtsdrehend (daher der frühere Name aktive Milchsäure) und ihr Zinksalz kristallisiert mit 2 Molekeln Wasser.

c) Inaktive Milchsäure, Gärungsmilchsäure, gewöhnliche Milchsäure. Diese ist diejenige Form, in welcher die Milchsäure bei der gewöhnlichen „Milchsäuregärung“ auftritt. Man kann sie künstlich darstellen durch Vermischen gleicher Teile Rechts- und Linksmilchsäure. Ebenso kann man die inaktive Milchsäure durch geeignete Mittel in ein Gemisch gleicher Teile von Rechts- und Linksmilchsäure spalten. — Es geht daraus hervor, daß die gewöhnliche oder inaktive Milchsäure eine Verbindung gleicher Teile Rechts- und Linksmilchsäure ist.

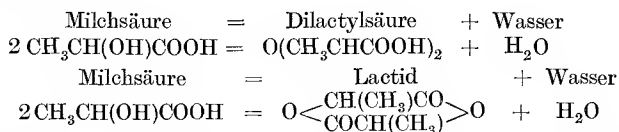
Gewöhnliche Milchsäure, inaktive Milchsäure, *Acidum lacticum*, kann durch eine der angegebenen Bildungsweisen erhalten werden, z. B. aus α -Monochlorpropionsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CHClCOOH}$, oder aus dem Aldehydcyanhydrin. Sie bildet sich ferner durch die sogenannte Milchsäuregärung aus vielen organischen Substanzen, namentlich den Zucker- und Stärkearten, besonders bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen (Casein) und ist daher enthalten in der sauren Milch, in sauren Gurken, im Sauerkraut. Sie ist ferner im Magensaft aufgefunden worden.

Praktisch wird sie aus Zucker durch die Milchsäuregärung dargestellt. Letztere findet unter der Einwirkung von Spaltpilzen (Bakterien), *Bacillus acidi lactici*, statt und geht am besten bei einer Temperatur von $35\text{—}40^\circ$ vor sich. Von Wichtigkeit ist die Anwesenheit von Eiweißstoffen (Casein). Bei Gegenwart von Säuren, auch schon durch die gebildete Milchsäure, wird die Gärung aufgehoben, bzw. geht die gebildete Milchsäure in Buttersäure über; es ist daher notwendig, die in Gärung begriffene Flüssigkeit stets neutral oder schwach alkalisch (durch Zusatz von ZnO oder CO_3HNa) zu halten.

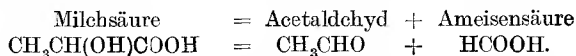
Darstellung. 900 g Rohrzucker und 1 g Weinsäure werden in 5 Liter kochenden Wassers gelöst und zwei Tage lang sich selbst überlassen. (Durch die Einwirkung der Weinsäure geht der nicht gärungsfähige Rohrzucker in gärungsfähigen Invertzucker über.) Nach dieser Zeit fügt man zu der Lösung 8 g faulen Käse, in 1100 g saurer Milch verteilt, ferner 360 g Zinkoxyd. Die Mischung bleibt 8—10 Tage unter häufigem Umrühren bei $35\text{—}40^\circ$ stehen. Dann wird das Ganze aufgeköcht, filtriert, und das nach dem Erkalten auskristallisierende milchsäure Zink nochmals aus Wasser umkristallisiert. Das reine Zinklactat löst man in heißem Wasser, fällt durch Schwefelwasserstoff das

Zink heraus, filtriert vom ausgeschiedenen Zinksulfid ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so lange noch Wasserdämpfe entweichen. Um die Milchsäure von dem stets gleichzeitig gebildeten Mannit zu trennen, löst man sie in Äther, wobei Mannit zurückbleibt, und verjagt dann den Äther auf dem Wasserbade oder gewinnt ihn durch Destillation wieder. — Nach anderen Vorschriften wird Traubenzucker an Stelle von Rohrzucker benützt; ferner wird an Stelle von Zinkoxyd zur Neutralisierung Natriumbicarbonat benützt und das Natriumlactat durch Umsetzung mit Chlorzink in Zinklactat verwandelt, oder man neutralisiert mit Kreide und zersetzt das entstandene Calciumlactat mit Schwefelsäure. Diese verschiedenen Bereitungsmethoden spiegeln sich in der von dem Arzneibuche angegebenen Prüfung wieder.

Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, sirupdicke Flüssigkeit von rein saurem Geschmack. Mit Wasser, Alkohol, Äther ist sie in jedem Verhältnis klar mischbar. Beim schwachen Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung bildet sie Acetaldehyd; beim Erhitzen auf Platinblech entzündet sie sich und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, mit nichtleuchtender Flamme, etwa wie Alkohol. Die Milchsäure kann nicht unzersetzt destilliert werden. Beim Erhitzen treten zwei Molekeln unter Abspaltung von H_2O zusammen und geben Dilactylsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, oder Lactid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$.



Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie sich in Aldehyd und Ameisensäure.



Die Milchsäure des Arzneibuches enthält etwa 75 Proz. Milchsäure und soll das spezifische Gewicht 1,21—1,22 zeigen.

Prüfung. Beim vorsichtigen Erwärmen soll die Milchsäure nicht nach Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, namentlich Buttersäure, die sich bei schlecht geleiteter Gärung bilden) riechen. — Beim Schichten auf ein gleiches Volumen reiner Schwefelsäure soll sie die letztere innerhalb 15 Minuten nicht braun färben. Die Färbung könnte von Anwesenheit fremder organischer Substanzen, z. B. Weinsäure, Zucker, Mannit herrühren.

Die Lösung in der 10fachen Menge Wasser werde weder durch Schwefelwasserstoff (Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Ammoniumoxalat (Calcium) verändert. Beim Vermischen mit einem Ueberschuß von Kalkwasser soll weder in der Kälte (Weinsäure), noch nach dem Erhitzen (Citronensäure) eine Trübung entstehen. — Beim Zusammenmischen von 2 cem Äther mit 1 cem Milchsäure soll weder vorübergehend noch dauernd eine Ausscheidung erfolgen (Zucker, Mannit, Glycerin).

Salze der Milchsäure.

Natriumlactat, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$, *Natrium lacticum*. Milchsäure wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und die Lösung zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und daraus das Salz mit Äther gefällt. Es bildet zerfließliche Massen und kommt meist als Sirup in den Handel.

Magnesiumlactat, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Mg}$. *Magnesium lacticum*, wird durch Sättigen

von Milchsäure mit Magnesiumcarbonat erhalten. Es kristallisiert mit 3 Molekeln H_2O und bildet weiße kristallinische Krusten.

Zinklactat, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + 3 \text{H}_2\text{O}$, *Zincum lacticum*, wird durch Sättigen von Milchsäure mit Zinkoxyd erhalten und ist in Alkohol nahezu unlöslich. Es stellt gut ausgebildete Kristalle dar.

Ferrolactat, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Fe} + 3 \text{H}_2\text{O}$, *Ferrum lacticum*, milchsaures Eisenoxydul.

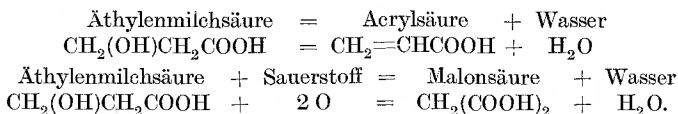
Zur Darstellung verfährt man, wie unter Milchsäure angegeben, läßt aber das Zinkoxyd weg und setzt täglich von einer abgewogenen Menge Natriumbicarbonat so viel hinzu, daß rotes Lackmuspapier deutlich gebläut wird. Ist die Gärung beendet — man erkennt dies daran, daß bei weiterem Stehen die Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr annimmt —, so säuert man mit Salzsäure schwach an, kocht das Ganze einmal auf, gießt durch ein dichtes Kolatorium und verdampft im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz. Die sirupartige Flüssigkeit vermischt man mit dem 6fachen Volumen Weingeist, zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, seiht sie durch ein dichtes Kolatorium und zieht den Rückstand nochmals mit Alkohol aus. Hatte man den übriggebliebenen Rest des Natriumbicarbonats gewogen, so weiß man, wieviel milchsaures Natrium in der alkoholischen Lösung enthalten ist. Man stellt nun eine frisch bereitete Eisenchlorurlösung dar, indem man auf je 10 T. verbrauchten Natriumbicarbonats 16 T. Salzsäure mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und in diese Mischung $3\frac{1}{4}$ T. Eisenpulver allmählich unter schwachem Erwärmen einträgt. Nach dem Filtrieren setzt man die Eisenlösung zu der alkoholischen Natriumlactatlösung, rührt gut durch und läßt das Gemisch in einer weithalsigen Flasche 1—2 Tage stehen. Natriumlactat und Ferrochlorid setzen sich zu Natriumchlorid und Ferrolactat um. Letzteres scheidet sich in kristallinischen Krusten in dem unteren Teile des Gefäßes ab. Man gießt die Flüssigkeit ab, löst die Krusten mit einem Glasstabe los, bringt sie auf ein Tuch, wäscht sie mit Alkohol nach und läßt sie bei mäßiger Wärme trocknen.

Das Ferrolactat bildet entweder grünlichweiße Krusten oder ein grünlichweißes, aus nadelförmigen Kristallen bestehendes Pulver von eigentümlichem Geruche. Es löst sich in 40 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer grünlichgelben, schwach sauer reagierenden Flüssigkeit, in welcher Ferricyankalium sofort einen starken blauen Niederschlag (Ferrosalz), Ferrocyankalium nur eine schwache Bläuung verursacht (Spuren von Ferrisalz). — Es löst sich ferner in der 12fachen Menge siedendem Wasser, in Weingeist ist es so gut wie unlöslich. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt es unter Verbreitung eines karamelartigen Geruches und verbrennt dann schließlich unter Hinterlassung von rotem Eisenoxyd. Das Ferrolactat in Krusten ist sehr viel haltbarer als das pulverförmige. Man halte deshalb nur die Krusten vorrätig und pulvere diese bei Bedarf. Das pulverförmige Präparat oxydiert sich sehr leicht und löst sich dann nicht mehr vollständig in Wasser.

Prüfung. Die wäßrige Lösung (1 = 50) soll sowohl auf Zusatz von Bleiacetat (Schwefelsäure, Zitronensäure, Weinsäure) als auch nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur schwach getrübt werden. (Ferrisalz gibt zur Abscheidung von Schwefel Veranlassung.) Ebenso soll sich die mit Salpetersäure angesäuerte wäßrige Lösung gegen Baryumchlorid- oder Silbernitratlösung indifferent verhalten (Schwefelsäure, Salzsäure). — Werden 30 ccm der wäßrigen Lösung mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so soll das Filtrat Fehlingsche Lösung auch in der Hitze nicht reduzieren. Eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul würde auf Verunreinigung durch Zucker, Stärke, Dextrin schließen lassen. Das Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure hat den Zweck, nicht reduzierende Kohlehydrate in reduzierenden Invertzucker zu verwandeln. — Wird das Ferrolactat mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengerieben, so sollen sich keine Gase entwickeln, auch soll die Mischung sich nicht braun färben (Zucker, Weinsäure). — Wird 1 g Eisenlactat unter Befeuchten mit Salpetersäure verbrannt, so muß es ungefähr 0,27 g (27 Proz.) Eisenoxyd hinterlassen, welchem durch kochendes Wasser nichts Wägbares entzogen wird. Der Formel $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Fe} + 3 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen

27,77 Proz. Fe_2O_3 . Dem Rückstand könnten durch Ausziehen mit Wasser Alkalien, von sorgloser Bereitung herrührend, entzogen werden.

2. Äthylenmilchsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$, Hydracrylsäure, β -Oxypropionsäure, wird durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf β -Jodpropionsäure erhalten. Sie ist wie die gewöhnliche Milchsäure eine sirupartige Flüssigkeit. Chemisch unterscheidet sie sich von derselben dadurch, daß sie beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser Acrylsäure bildet und bei der Oxydation Malonsäure liefert.



Das Zinksalz kristallisiert nicht, sondern trocknet nur zu einer gummiartigen Masse ein.

Optische Aktivität.

Von den bis jetzt besprochenen organischen Verbindungen sind die Milchsäuren die ersten, die nicht nur in verschiedenen chemisch isomeren Formen existieren, sondern auch noch in Modifikationen von verschiedenen optischen Eigenschaften auftreten (physikalische Isomerie).

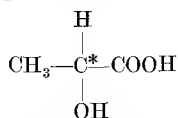
Optisch aktiv nennen wir die Substanzen, die imstande sind, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles zu drehen.

Die Erkennung dieser Drehung ist möglich mit Hilfe eines Polarisationsapparates (siehe im physikalischen Teil: Polarisation). Der Grad der Drehung ist abhängig von der Länge der Schicht, der Konzentration der Lösung und von dem spezifischen Drehungsvermögen des betreffenden Körpers.

Eine organische Verbindung kann optisch aktiv sein, wenn sie ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält.

Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom ist ein solches, durch dessen vier Valenzen vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden sind.

Betrachten wir die Formel der Milchsäure oder α -Oxypropionsäure, so finden wir, daß mit dem durch ein * bezeichneten C-Atom ein H-Atom, eine $-\text{CH}_3$ -Gruppe, eine OH-Gruppe und eine $-\text{COOH}$ -Gruppe verbunden sind.



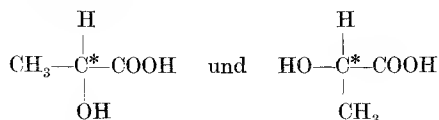
Denken wir uns das C*Atom als Mittelpunkt eines Tetraeders und die vier Substituenten an den Ecken des Tetraeders befindlich, so sind zwei

verschiedene Anordnungen möglich, von denen die eine als Spiegelbild der anderen erscheint.

Um sich diese beiden Möglichkeiten mit leichter Mühe klarzumachen, stecke man in eine runde Kartoffel vier Holzstäbchen, so daß deren Enden die Ecken eines regulären Tetraeders bilden, dessen Mittelpunkt die Kartoffel ist. Dann stecke man auf die Enden der Stäbchen vier Kartoffelstückchen von verschiedener Form und man wird finden, daß beim Vertauschen von zweien der Stückchen eine Figur erhalten wird, die als Spiegelbild der zuerst dargestellten erscheint.

Durch eine geschriebene Konstitutionsformel lassen sich diese Verhältnisse nicht so klar wiedergeben, weil dann mehr als zwei verschiedene Stellungen als möglich erscheinen, während bei einem Tetraeder in Wirklichkeit nur zwei Möglichkeiten vorliegen.

Wir wollen diese beiden Möglichkeiten bei der Milchsäure durch die folgenden Formeln ausdrücken:



Solche Verbindungen nennen wir auch *stereoisomer*, weil ihre Verschiedenheit auf einer verschiedenen *räumlichen* Anordnung, der mit dem asymmetrischen C-Atom verbundenen Atome oder Atomgruppen, beruht. Zum Ausdruck kommt die verschiedene räumliche Anordnung der Atome durch die *optische Aktivität*, indem die eine Modifikation die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht (rechtsdrehend ist), während die andere die Ebene nach links dreht (linksdrehend ist). Wir unterscheiden also *Rechtsmilchsäure* und *Linksmilchsäure*. Statt rechts und links benutzen wir auch die Bezeichnung *d*-(dexter) und *l*-(laevus) oder die Zeichen $+$ und $-$.

Lassen wir den polarisierten Lichtstrahl eine Lösung passieren, welche gleiche Mengen Rechts- und Linksmilchsäure enthält, so findet überhaupt keine Drehung statt. Die Lösung ist *inaktiv* und eine solche inaktive Mischung von Rechts- und Linksmilchsäure ist die gewöhnliche *Gärungsmilchsäure*.

Wir können die gewöhnliche inaktive Milchsäure in die beiden optisch aktiven Komponenten zerlegen, indem wir das *Strychninsalz* der Säure darstellen und dieses aus Wasser umkristallisieren. Das *Strychninsalz* der Linksmilchsäure scheidet sich dabei zuerst aus, weil es in Wasser schwerer löslich ist als das der Rechtsmilchsäure. Hat man durch öfteres Umkristallisieren die beiden *Strychninsalze* rein dargestellt, so kann man aus dem einen die Rechtsmilchsäure, aus dem anderen die Linksmilchsäure in Freiheit setzen.

Ein anderer Weg, aus der inaktiven Milchsäure wenigstens die eine der beiden Modifikationen für sich darzustellen, beruht auf der Tätigkeit des *Penicillium glaucum*, der nur die Linksmilchsäure verzehrt, die Rechtsmilchsäure aber unangegriffen läßt.

Verbindungen, welche sich, wie die inaktive Milchsäure, in zwei optisch verschiedene Modifikationen

zerlegen lassen, nennen wir racemische Verbindungen, weil man diese Eigenschaft zuerst bei der Traubensäure (*ράζημος* racemos, Traube) festgestellt hat.

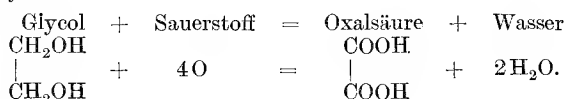
Enthält eine Verbindung zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, so sind die Möglichkeiten der Stereoisomerie noch größer. Ein solcher Fall soll bei der Weinsäure besprochen werden (s. S. 369).

Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

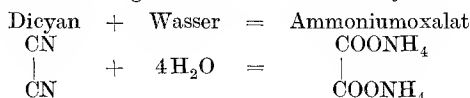
Die zweibasischen Säuren, deren Reihe mit der Oxalsäure beginnt, enthalten zwei Carboxylgruppen.

| | |
|-------------|----------------|
| $C_2H_2O_4$ | Oxalsäure |
| $C_3H_4O_4$ | Malonsäure |
| $C_4H_6O_4$ | Bernsteinsäure |
| | etc. |

Oxalsäure, $C_2O_4H_2$ oder $COOH \cdot COOH$ *Acidum oxalicum*, Kleesäure, kommt in vielen Pflanzen fertig gebildet vor. So als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten, als Calciumsalz in den Wurzeln der *Rheum*-arten (*Radix Rhei*). Synthetisch kann sie erhalten werden durch Oxydation von Glycol.



Ferner durch Einwirkung von Wasser auf Dicyan.

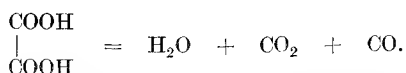


Sie bildet sich ferner bei der Oxydation vieler Kohlenstoffverbindungen, z. B. von Alkohol und Kohlenhydraten mit Salpetersäure. So wurde sie früher durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure gewonnen und erhielt aus diesem Grunde den chemisch falschen, aber unter Laien jetzt noch gebräuchlichen Namen Zuckersäure.

Technisch stellt man sie dar durch Schmelzen von Holzsägespänen (Cellulose) mit einem Gemenge von Ätzkali und Ätznatron. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrierte Lösung zur Kristallisation eingedampft, und das ausgeschiedene Natriumoxalat (in Lösung bleibt Kaliumcarbonat) mit Ätzkalk in schwerlösliches Calciumoxalat verwandelt. Dieses wird durch Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft.

Die Oxalsäure kristallisiert mit 2 Molekeln Wasser. ($C_2O_4H_2 + 2 H_2O$), in farblosen Prismen, welche beim Erwärmen auf 100° unter Wasserabgabe in wasserfreie Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, übergehen. Sie ist in etwa der 9fachen Menge Wasser und auch in Alkohol löslich. Chemisch charakterisiert sie sich durch ihre reduzierenden Eigenschaften. Dieselben lassen sich darauf zurückführen, daß die Oxalsäure, besonders beim Erhitzen und unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, z. B. konzentrierter Schwefelsäure, die

Neigung hat, in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zu zerfallen. Letzteres wirkt reduzierend, indem es Sauerstoff aufnimmt und in Kohlensäure, CO_2 , übergeht.



Die reduzierenden Eigenschaften der Oxalsäure zeigen sich z. B. darin, daß sie Kaliumpermanganat entfärbt, die Superoxyde der Metalle in einfache Oxyde überführt (s. Mennige, S. 199).

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure zwei Reihen von Salzen (Oxalate), saure und neutrale. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien und des Ammoniums sind die Oxalate fast sämtlich nahezu unlöslich.

Das neutrale Kaliumoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser leicht löslich und entsteht durch Neutralisieren von Oxalsäure mit Kaliumearbonat.

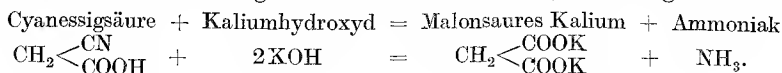
Das saure Kaliumoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK}$, ist in Wasser schwerer löslich. Mit überschüssiger Oxalsäure gibt es ein sogenanntes übersaures Salz, $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches unter dem Namen Kleesalz (*Oxalium*) im Handel vorkommt.

Das neutrale Ammoniumoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$, entsteht durch Neutralisieren von Oxalsäure mit Ammoniak. Es bildet leichtlösliche rhombische Prismen und findet namentlich als Reagens auf Calciumverbindungen Verwendung.

Das neutrale Calciumoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, kommt in Pflanzenzellen sehr häufig in schönen Kristallen vor. Es bildet sich beim Versetzen von neutralen Calciumsalzlösungen mit Ammoniumoxalat und ist in Wasser und in Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich. In der Analyse wird diese Reaktion zur Erkennung der Calciumverbindungen oder auch der Oxalsäure benützt.

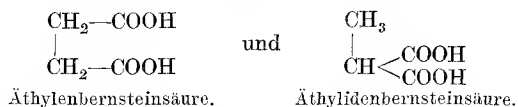
Ferrioxalat, $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Fe}_2$, entsteht durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Oxalsäure. Es ist ein sehr leichtlösliches Salz. Auf seiner Bildung beruht die Anwendung der Oxalsäure und des Kleesalzes zum Entfernen von Eisenflecken aus Stoffen etc.

Malonsäure, $\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_4 = \text{CH}_2\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$, das nächst höhere Homologe der Oxalsäure, wird durch Oxydation der Äpfelsäure oder durch Kochen von Cyanessigsäure mit Kalilauge oder Salzsäure erhalten (Verseifung eines Nitriles).



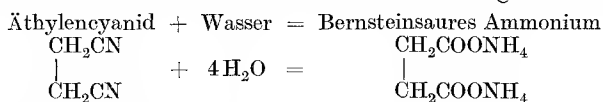
Die Malonsäure kristallisiert in bei 132° schmelzenden Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Sie gibt mit Basen saure und neutrale Salze. (Man verwechsle diese Säure nicht mit der Äpfelsäure. *Acidum malicum* — Äpfelsäure, *Acidum malonicum* — Malonsäure).

Bernsteinsäuren, $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_6$. Man kennt zwei isomere Bernsteinsäuren,



1. Äthylenbernsteinsäure oder gewöhnliche Bernsteinsäure, *Acidum succinicum*, findet sich fertig gebildet im Bernstein, dem fossilen Harze einer untergegangenen Koniferenart. Sie entsteht ferner bei der durch faulen Käse bewirkten Gärung von äpfelsaurem Calcium; in geringen

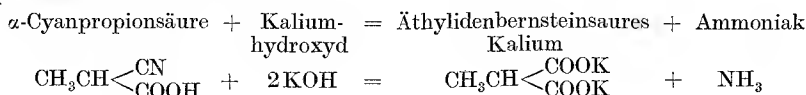
Mengen entsteht sie außerdem stets bei der alkoholischen Gärung und ist deshalb ein normaler Bestandteil des Weines und Bieres. Sie führt den Namen Äthylenbernsteinsäure, weil sie die Äthylengruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ enthält. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Verseifung von Äthylencyanid.



Praktisch wird sie dargestellt durch trockene Destillation von Bernstein. Man erhält sie hierbei in den Destillationsprodukten mit einem flüchtigen Öle gemischt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird dieses zerstört, nicht aber die Bernsteinsäure, welche nach dieser Operation durch Umkristallisieren gereinigt wird.

Reine Bernsteinsäure bildet weiße, farb- und geruchlose Kristalle (riechende Präparate sind noch mit ätherischem Öl verunreinigt), die bei 184° schmelzen. 1 T. der Säure löst sich in 25 T. kaltem oder 2,5 T. siedendem Wasser.

2. Äthylidenbernsteinsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$, wird durch Verseifung von α -Cyanpropionsäure erhalten:

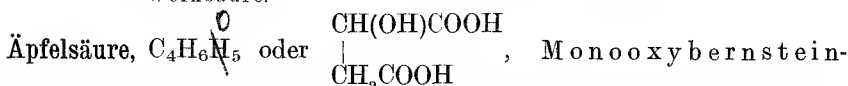
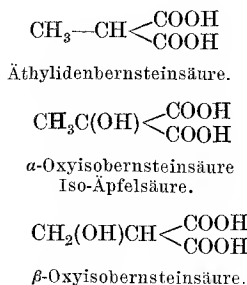
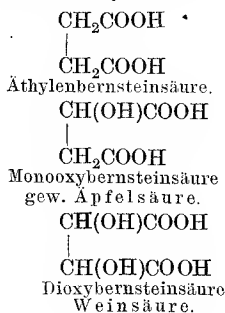


Zweibasische Oxysäuren.

Da die Oxalsäure kein durch eine OH-Gruppe ersetzbares H-Atom enthält, leitet sich die einfachste zweibasische Oxysäure von der Malonsäure, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, ab.

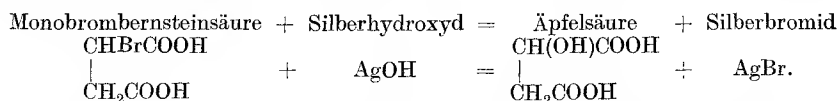
Tartronsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$ oder $\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})_2$, Oxymalonsäure, entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Glycerin mit Kaliumpermanganat.

Wichtiger als diese Säure sind die von den Bernsteinsäuren sich ableitenden Oxysäuren.



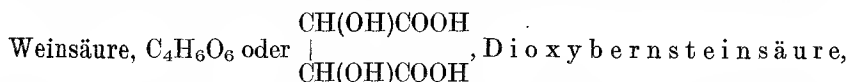
säure, *Acidum malicum*, ist im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet und kommt teils frei, teils an Basen, namentlich Kalk, gebunden im Saft nicht

ganz reifer Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*), in den Äpfeln, Kirschen, Berberitzen, in den Tabaksblättern und vielen anderen Pflanzen vor. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln der Asparaginsäure mit salpetriger Säure oder durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure.



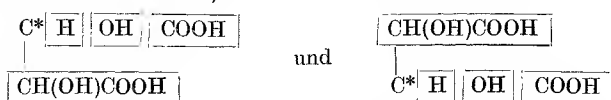
Praktisch wird sie dargestellt aus dem Saft der Vogelbeeren, indem man das Bleisalz bildet und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie stellt undeutlich ausgebildete, leicht zerfließliche, büschelförmige Kristalle dar. Die natürlich vorkommende Äpfelsäure ist optisch aktiv und zwar rechtsdrehend, die künstlich dargestellte ist inaktiv. Von den Salzen der Äpfelsäure hat praktisches Interesse das äpfelsaure Eisen, welches einen Bestandteil des *Extractum Ferri pomati* ausmacht.

Iso-Äpfelsäure, $\text{CH}_3\text{C(OH)(COOH)}_2$, *Methyltartronsäure*, entsteht aus α -Bromisobernsteinsäure, $\text{CH}_3\text{CBr(COOH)}_2$, durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd.



Weinsteinsäure. Von der Weinsäure existieren vier verschiedene Modifikationen, die sich durch ihr optisches Verhalten (s. S. 364) von einander unterscheiden, nämlich: 1. Rechtsweinsäure, 2. Linksweinsäure, 3. Traubensäure, 4. Mesoweinsäure.

Die Formel der Weinsäure zeigt 2 asymmetrische Kohlenstoffatome: (Die Formeln zeigen die vier verschiedenen Substituenten an jedem der beiden C-Atome).



Jedes der beiden asymmetrischen C-Atome kann nun je nach der räumlichen Anordnung des Substituenten Rechtsdrehung oder Linksdrehung bewirken. Bewirken beide Rechtsdrehung, so haben wir die *Rechtsweinsäure*, verursachen beide Linksdrehung, so ergibt sich die *Linksweinsäure*. Bewirkt aber innerhalb der gleichen Molekel das eine asymmetrische C-Atom Rechtsdrehung, das andere Linksdrehung, so ergibt sich die *inaktive Mesoweinsäure*. Die *Traubensäure* ist ein Gemisch gleicher Mengen von *Rechts-* und *Linksweinsäure*, und deshalb ebenfalls inaktiv. Sie läßt sich aber in die beiden Modifikationen zerlegen, was bei der *Mesoweinsäure* nicht möglich ist.

1. *Rechtsweinsäure, Acidum tartaricum*, ist die natürlich vorkommende und wichtigste der Weinsäuren. Sie wird schlechthin *Weinsäure* oder *Weinsteinsäure* genannt.

Weinsäure ist in Pflanzen, namentlich in Früchten sehr verbreitet und kommt teils frei, teils in Form von Kali- oder Kalksalzen vor, z. B. in den Weinbeeren, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas u. s. w.

Darstellung. Der frische Traubensaft (Most) enthält die sauren weinsäuren Salze des Kaliums und des Calciums im gelösten Zustande. Wird nun infolge der Gärung des Mostes die Flüssigkeit alkoholhaltig, so scheiden sich diese Salze an den Wandungen der Lagerfässer in Krusten ab. Von Zeit zu Zeit werden die entstandenen Krusten aus den Lagerfässern herausgeschlagen; sie kommen als roher Weinstein in den Handel. Zur Gewinnung der Weinsäure wird der Weinstein mit Wasser und Kreide gekocht, wodurch sich schwerlösliches neutrales Calciumtartrat und leichtlösliches neutrales Kaliumtartrat bilden. Letzteres wird durch Zusatz von Calciumchlorid gleichfalls in das schwerlösliche Calciumtartrat verwandelt. Das gesammelte Calciumtartrat wird mit Wasser gewaschen und hierauf in Bleipfannen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es scheidet sich Calciumsulfat (Gips) aus, während die freie Säure in Lösung geht und beim Verdampfen der filtrierten Lösung herauskristallisiert. Die gewonnenen Kristalle werden durch mehrmaliges Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle farblos und rein erhalten.

Die Weinsäure kristallisiert in großen, farblosen, durchsichtigen, geruchlosen, rein sauer schmeckenden Prismen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen einen karamelartigen Geruch verbreiten. 1 T. der Säure ist in 0,8 T. Wasser und in 2,5 T. Spiritus, auch in 50 T. Äther löslich.

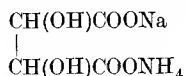
Die wäßrige Lösung (1 = 3) gibt auf Zusatz von Kaliumacetat einen weißen kristallinen Niederschlag von Kaliumbitartrat. Mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt, gibt sie einen ursprünglich flockigen, später kristallinisch werdenden Niederschlag von neutralem Calciumtartrat, welcher sowohl durch Ammoniumchlorid als auch durch Natronlauge gelöst wird. Beim Kochen der durch Natronlauge bewirkten Lösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. (Die Natronlauge muß kohlenstofffrei sein, sonst gibt sie zur Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat Veranlassung.)

Prüfung. Die 10prozentige wäßrige Lösung soll weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium) getrübt werden. — Die mit Ammoniakflüssigkeit neutralisierte, aber noch schwach sauer reagierende 10prozentige Lösung der Weinsäure soll durch Gipslösung nicht getrübt werden (Traubensäure). Löst man 5 g Weinsäure in 10 cem Wasser, stumpft die Lösung mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaktion ab und fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so soll sie nicht verändert werden (dunkle Färbung = Blei oder Kupfer). — 0,5 g Weinsäure sollen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (anorganische Verunreinigungen).

2. Linksweinsäure kann aus der Traubensäure gewonnen werden.

3. Traubensäure. Erhitzt man gewöhnliche Weinsäure mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes an Wasser auf 170—180°, so geht sie in ein Gemisch von Traubensäure und inaktiver Weinsäure über, aus welchem man durch Kristallisation die weniger leicht lösliche Traubensäure isolieren kann. Diese wirkt auf polarisiertes Licht nicht ein, sie ist optisch inaktiv und charakterisiert sich chemisch dadurch, daß ihre Salze schwerer löslich sind, als die der übrigen Weinsäuren. So bringt z. B. Traubensäure in Gipswasser einen starken

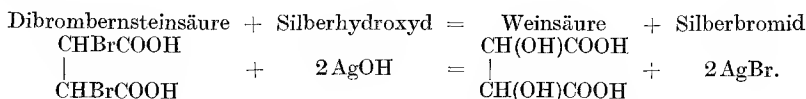
Niederschlag von traubensaurem Calcium hervor. (Gewöhnliche Weinsäure gibt keinen Niederschlag.) Stellt man das Natriumammoniumdoppelsalz



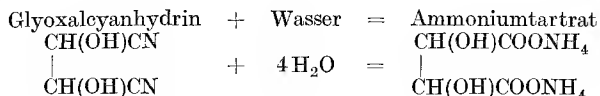
der Traubensäure dar, so erhält man große rhombische Kristalle, die eine bestimmte hemiedrische Fläche zum Teil *rechts*, zum Teil *links* tragen, sich also wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sondert man durch mechanisches Auslesen diese Kristalle, so geben beim Zersetzen mit Schwefelsäure diejenigen, welche die hemiedrische Fläche nach *rechts* tragen, *Rechtsweinsäure*, die anderen *Linksweinsäure*. Demnach ist also die Traubensäure eine Verbindung von Links- und Rechtsweinsäure.

4. *Mesoweinsäure, inaktive Weinsäure.* Synthetisch dargestellte Weinsäure ist inaktiv und läßt sich im Gegensatz zur Traubensäure nicht in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen. Sie läßt sich darstellen:

1. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibrombernsteinsäure:



2. Durch Verseifung von Glyoxalecyanhydrin (aus Glyoxal und Cyanwasserstoff):

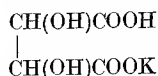


Die inaktive Weinsäure charakterisiert sich durch die größere Löslichkeit ihrer Salze, namentlich des sauren Kalium- und Calciumsalzes. Sie kann nicht wie die Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure zerlegt werden.

Salze der gewöhnlichen Weinsäure.

Als zweibasische Säure gibt die Weinsäure zwei Reihen von Salzen, *saure* (primäre) und *neutrale* (sekundäre), außerdem auch *Doppelsalze* durch Vertretung der beiden Wasserstoffatome durch verschiedene Metallatome. — Die Salze heißen *Tartrate*.

Kaliumbitartrat, *saures Kaliumtartrat*, *Tartarus depuratus*,



kommt in den Weintrauben vor und scheidet sich bei der Gärung des Mostes mit dem sauren Calciumtartrat zusammen als roher Weinstein in den Lagerfässern ab. Aus diesem gewinnt man durch Reinigung den officinellen Weinstein, *Tartarus depuratus* oder *Cremor Tartari*. Zu diesem Zwecke löst man den rohen Weinstein in heißem Wasser, entfernt durch Kochen mit Tonerde, Eiweiß oder Tierkohle den Weinfarbstoff und läßt die Lösung kristallisieren, während man sie mittels eines Rührwerkes in Bewegung erhält. Man erhält so keine großen Kristalle, sondern ein leichter zu reinigendes

Kristallmehl. Um aus diesem die letzten Spuren von Calciumtartrat zu entfernen, wäscht man es mit dünner Salzsäure, schließlich mit Wasser aus und schleudert den Rückstand in Zentrifugen aus.

Der gereinigte Weinstein bildet ein weißes, kristallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver. (Die Kristalle sind sehr hart.) Er löst sich in der 192fachen Menge kalten oder in der 20fachen Menge siedenden Wassers auf, in Weingeist ist er unlöslich. In Kaliumcarbonatlösung oder Kalilauge ist er, im ersten Falle unter Aufbrausen, löslich; es bilden sich dabei die leichtlöslichen neutralen Tartrate. Beim Erhitzen verkohlt er unter Verbreitung von Karamelgeruch und hinterläßt einen grauschwarzen Rückstand (von Kaliumcarbonat und Kohle).

Prüfung. Werden 5 g Weinstein mit 100 ccm Wasser geschüttelt, so soll das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitrat nicht verändert werden (Schwefelsäure) und auf Zusatz von Silbernitrat nur ganz schwach getrübt werden. (Geringe Mengen von Chloriden sind zugelassen.) Die Lösung von 1 g Weinstein in Ammoniakflüssigkeit soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Blei (Eisen). — Wird 1 g Weinstein mit 5 ccm verdünnter Essigsäure übergossen und unter bisweiligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde beiseite gestellt, hierauf mit 25 ccm Wasser vermischt, so soll das Filtrat auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute keine Trübung zeigen (Calcium). — Beim Erwärmen soll der Weinstein keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten (Ammoniumsalze).

Kaliumtartrat, neutrales, $C_2H_2(OH)_2(COOK)_2$, *Kalium tartaricum*, wird durch Neutralisieren von Weinsäure oder Weinstein mit reinem Kaliumcarbonat erhalten. Es kristallisiert in großen, luftbeständigen, farblosen Kristallen, die sich in weniger als der gleichen Menge Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, in Weingeist aber nur wenig lösen. Beim Erhitzen verkohlen sie unter Verbreitung von Karamelgeruch; der Rückstand besitzt alkalische Reaktion und erteilt der farblosen Flamme die charakteristische violette Kaliumfärbung. — In der konzentrierten wäßrigen Lösung des Kaliumtartrates entsteht auf Zusatz verdünnter Essigsäure ein weißer kristallinischer Niederschlag (von Kaliumbitartrat), der im Überschuß von Essigsäure nicht löslich ist.

Prüfung. Wie unter Kaliumbitartrat angegeben.

Natriumbitartrat, saures Natriumtartrat, $C_4H_5O_6Na + H_2O$, kristallisiert in rhombischen Säulen und ist in Wasser schwer löslich.

Natriumtartrat, neutrales, $C_4H_4O_6Na_2$, kristallisiert in Nadeln oder Säulen und ist in etwa 3 T. Wasser mittlerer Temperatur löslich.

Calciumtartrat, neutrales, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, ist im Traubensaft und im rohen Weinstein enthalten und ist in Wasser sehr schwer löslich. In Ammoniak, Ammoniumsalzen oder Natronlauge ist es löslich. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung scheidet es sich gallertartig aus, löst sich aber während des Erkalts wieder.

Kaliumnatriumtartrat, $C_4H_4O_6NaK + 4H_2O$, *Tartarus natronatus*, Seignettesalz. Man übergießt 10 T. gepulverten Weinstein mit 50 T. Wasser und fügt 7,6 bis 8 T. kristallisierter Soda hinzu. Unter Entweichen von Kohlensäure findet allmählich die Bildung des Seignettesalzes statt. Sobald alles gelöst ist, erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, läßt absetzen und filtriert die erhaltene Flüssigkeit. Ein geringer weißer Niederschlag rührt von Calciumcarbonat her, da kein Weinstein des Handels absolut kalkfrei ist. Das Filtrat engt man etwas ein und bringt es zur Kristallisation.

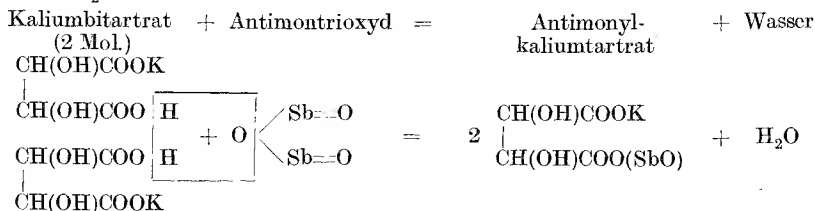
Das Seignettesalz kristallisiert in großen, farblosen, durchsichtigen Kristallen, die von der 1,4fachen Menge Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. In dieser Lösung bringt verdünnte Essigsäure einen weißen kristallinischen Niederschlag (von Kaliumbitartrat) hervor, der in Salzsäure und auch in Natronlauge leicht löslich ist. Im Wasserbade erhitzt, schmelzen die Kristalle zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei verstärkter Hitze (über freier Flamme) Wasser verliert und unter Verbreitung von Karamelgeruch zu einer kohlgigen Masse wird. Wird diese mit Wasser ausgezogen, so resultiert eine alkalische Flüssigkeit (enthält Kalium- und Natriumcarbonat).

Prüfung. Löst man 1 g Kaliumnatriumtartrat in 10 ccm Wasser, fügt 5 ccm verdünnte Essigsäure hinzu, schüttelt und filtriert von dem ausgeschiedenen Kristallmehl ab, so soll das mit gleichen Teilen Wasser versetzte Filtrat durch 8 Tropfen Ammo-

niumoxalatlösung innerhalb einer Minute nicht verändert werden (Calciumverbindungen, von denen Spuren zugelassen sind). — Die 5prozentige wäßrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Blei, Eisen), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium) verändert werden. — Wird durch Zusatz von Salpetersäure die Weinsäure als unlöslicher Weinstein abgeschieden, so darf das Filtrat durch Baryumnitrat (Sulfate) nicht verändert und durch Silbernitrat nur sehr schwach getrübt werden (Chloride). Beim Erwärmen mit Natronlauge soll das Seignettesalz keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten.

Antimonylkaliumtartrat, $C_4H_4O_6KSbO + \frac{1}{2}H_2O$, weinsaures Antimonylkalium, Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*.

Zur Darstellung trägt man in 60 T. heißen destillierten Wassers eine innige Mischung von 5 T. Antimontrioxyd, Sb_2O_3 (welches durch Füllen von Antimontrichlorid mit Natriumcarbonat in der Hitze erhalten wurde, s. Antimon), und 6 T. kalkfreiem Weinstein ein. Ist vollständige Lösung erfolgt, so erhitzt man noch kurze Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers, filtriert noch heiß, dampft das Filtrat bis zum Salzhäutchen ein und läßt es dann langsam erkalten. Der Vorgang ist folgender: 2 Molekeln Kaliumbitartrat vereinigen sich mit 1 Molekel Antimontrioxyd unter Abspaltung von 1 Molekel H_2O zu 2 Molekeln Brechweinstein.



Da der von der metaantimonigen Säure $O=Sb-OH$ sich ableitende Rest $-Sb=O$ der Antimonylrest heißt, so hat der Brechweinstein den Namen „weinsaures Antimonylkalium“.

Der Brechweinstein kristallisiert in glänzenden, farblosen, durchsichtigen, allmählich etwas verwitternden Kristallen mit $\frac{1}{2}$ Molekel Wasser. Er löst sich in der 17fachen Menge kalten oder der 3fachen Menge heißen Wassers, in Weingeist ist er unlöslich. Beim Erhitzen verkohlt er wegen seines Gehaltes an Weinsäure. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer, ihr Geschmack ist anfangs süßlich, später widerlich metallisch. Auf Zusatz von Kalkwasser gibt sie einen weißen, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Calciumtartrat. In der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoff ein roter Niederschlag von Antimontrisulfid, Sb_2S_3 .

Prüfung. Wird 1 g gepulverter Brechweinstein mit 3 cem Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Verlaufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). Über die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Der Brechweinstein findet seiner Erbrechen erregenden Eigenschaften wegen in der Therapie Verwendung. In der Technik dient er namentlich als Beizmittel in Färbereien.

Der **Boraxweinstein**, *Tartarus boraxatus*, der durch Eindampfen einer Lösung von Weinstein und Borax erhalten wird, ist keine chemische Verbindung, sondern eine galenische Mischung.

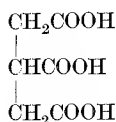
Reaktionen der Weinsäure und ihrer Salze.

Die Weinsäure und ihre Salze verkohlen beim Erhitzen unter Verbreitung eines karamelartigen Geruches. Bei den Alkalisalzen und denen der alkalischen Erden hinterbleiben dabei kohlen-saure Salze. — Die Weinsäure hat die Eigenschaft, auf gewisse Metalloxyde lösend zu wirken; sie löst z. B. basische Antimonverbindungen mit Leichtigkeit, nicht aber die entsprechenden

Wismutsalze. — Sie verhindert die Fällung von Kupfer durch Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd (Fehlingsche Lösung), ebenso die Fällung von Eisen als Hydroxyd.

Dreibasische Säuren.

Von diesen soll nur eine erwähnt werden, die in naher Beziehung zu einer für uns wichtigen Säure, der Citronensäure, steht: die Tricarballysäure, $C_3H_5(COOH)_3$ oder

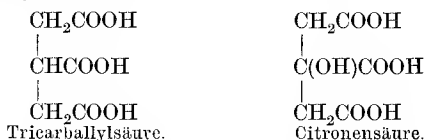


Diese Säure ist in unreifen Zucker- und Runkelrüben enthalten. Sie kann durch Reduktion von Citronensäure dargestellt werden oder durch Verseifung von Allyltricyanid, $C_3H_5(CN)_3$.

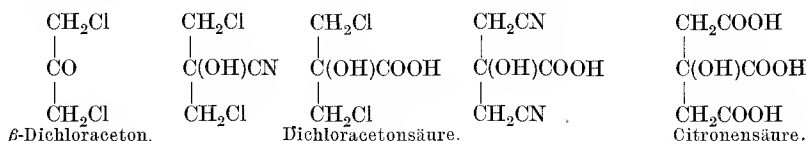
Dreibasische Oxysäuren.

Von der dreibasischen Tricarballysäure leiten sich zwei verschiedene Oxysäuren ab, je nachdem ein H-Atom in einer der beiden CH_2 -Gruppen oder in der CH-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt ist. Für uns kommt nur die Säure in Frage, in der das H-Atom der CH-Gruppe ersetzt ist. Das ist die

Citronensäure, $C_6H_8O_7$ oder $C_3H_4(OH)(COOH)_3$, *Acidum citricum*, Oxytricarballysäure.



Die Citronensäure kommt in freiem Zustande im Saft der Citronen, in den Johannisbeeren, Preisselbeeren, Erdbeeren, Kirschen, Vogelbeeren, in der Kuhmilch vor. Sie kann synthetisch auf folgendem Wege dargestellt werden: β -Dichloraceton wird mit Blausäure behandelt und das entstandene Additionsprodukt durch Verseifung mit Salzsäure in die Dichloracetonsäure (Dichloroxyisobuttersäure) übergeführt. Letztere wird durch Einwirkung von Cyankalium in die Cyanverbindung verwandelt und diese durch Salzsäure verseift.



Praktisch wird die Citronensäure aus dem Saft der Citronen dargestellt, indem man denselben zur Abscheidung der in ihm enthaltenen Eiweißstoffe zunächst aufkocht und nach erfolgter Filtration in der Siedehitze mit Kreide

neutralisiert. Das hierbei sich abscheidende unlösliche citronensaure Calcium wird gesammelt, mit heißem Wasser gewaschen und in mit Blei ausgeschlagenen Bottichen durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom ausgeschiedenen Gips abfiltrierten Flüssigkeit kristallisiert nach dem Eindampfen die Citronensäure in großen Kristallen aus, welche durch mehrfaches Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten werden.

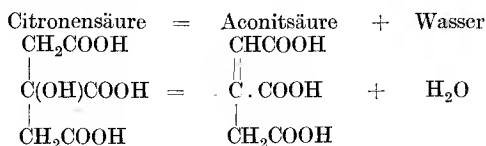
Auch aus Traubenzucker läßt sich Citronensäure darstellen durch eine Gärung, die durch gewisse Pilze (*Citromyces glaber* und *C. Pfefferianus*) bewirkt wird.

Die Citronensäure kristallisiert mit 1 Molekel Kristallwasser in großen rhombischen, farblosen und durchsichtigen Kristallen, die im wasserfreien Zustande bei etwa 155° schmelzen. Die wasserhaltigen Kristalle sind an der Luft beständig, schwach erwärmt aber verwitern sie und zerfallen. Die Citronensäure ist optisch inaktiv (Unterschied von Weinsäure).

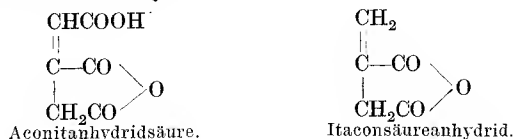
1 T. Citronensäure löst sich in 0,54 T. Wasser oder in 1 T. Spiritus, auch in etwa 50 T. Äther. Die wäßrige Lösung schmeckt stark, aber rein sauer.

Von der ihr sehr ähnlichen Weinsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß ihr Calciumsalz in heißem Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Versetzt man daher eine Citronensäurelösung mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion, so bleibt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur klar; beim Erhitzen jedoch scheidet sich citronensaures Calcium als weißer Niederschlag aus, der sich während des Erkaltes wieder löst. — Ihr saures Kaliumsalz ist im Gegensatz zum Kaliumbitartrat in Wasser leicht löslich.

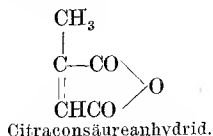
Wird Citronensäure auf 175° erhitzt, so spaltet sie Wasser ab und geht in Aconitsäure über.



Bei stärkerem Erhitzen wird weiter Wasser, dann auch Kohlendioxyd abgespalten und es bildet sich erst Aconitanhydridsäure, dann Itaconsäureanhydrid

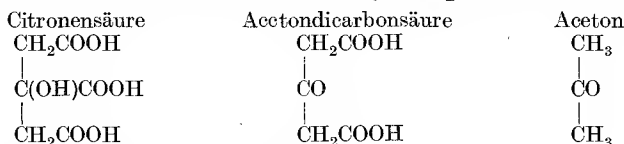


Letzteres verwandelt sich zum Teil in Citraconsäureanhydrid.



Zum Teil wird die Citronensäure beim Erhitzen auch in der Weise gespalten,

daß zuerst unter Abspaltung von Wasser und Kohlenoxyd, CO , Acetondicarbonsäure entsteht, die dann Kohlendioxyd abspaltet und Aceton liefert.



Die Umwandlung der Citronensäure in Acetondicarbonsäure erfolgt auch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Prüfung. Die 10prozentige wäßrige Lösung werde durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) und durch Ammoniumoxalat (Calcium) nur sehr wenig getrübt. Die mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpfte wäßrige Lösung von 5 g Citronensäure werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt (Metalle, namentlich Blei). — 1 g Citronensäure mit 10 ccm Schwefelsäure angerieben und im Probierrohr während einer Stunde im Wasserbade erwärmt, soll sich nur gelb, nicht braun färben (Weinsäure würde sich braun bis schwarz färben).

Salze der Citronensäure.

Als dreibasische Säure gibt die Citronensäure 3 Reihen von Salzen, dieselben heißen Citrate; die wichtigsten sind die neutralen Salze. Diejenigen der Alkalien sind im allgemeinen leicht löslich, die Citrate anderer Basen sind schwerer löslich oder unlöslich.

Das neutrale Natriumcitrat, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3$, entsteht durch Sättigen von Citronensäure mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat und ist in der *Potio Riveri* enthalten. Es kristallisiert mit 5 H_2O , ist in Wasser leicht löslich und hygroskopisch.

Das neutrale Kaliumcitrat, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOK})_3$, entsteht in der gleichen Weise aus Citronensäure und Kaliumcarbonat und ist ebenfalls leicht löslich und zerfließlich.

Das neutrale Calciumcitrat, $[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2\text{Ca}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$, ein kristallinisches weißes Pulver, ist in kaltem Wasser löslicher als in heißem.

Das neutrale Magnesiumcitrat, $[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2\text{Mg}_3$, ist in dem *Magnesium citricum effervescens* des Arzneibuches enthalten. Es kristallisiert aus Wasser mit 14 H_2O .

Das neutrale Ferricitrat, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3\text{Fe}$, wird durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Citronensäure erhalten und bildet einen Bestandteil des *Chininum ferro-citricum*. Mit neutralem Ammoncitrat gibt es eine haltbare Verbindung, welche früher als *Ferrum citricum ammoniatum* officinell war.

Ester.

Ester sind Verbindungen, welche sich von den Säuren dadurch ableiten, daß die den Säurecharakter bedingenden Wasserstoffatome der Säure durch Alkoholradikale (Alkylreste) ersetzt sind. Früher wurden die Ester auch als Säureäther oder als zusammengesetzte Äther bezeichnet.



Die Ester sind gewissermaßen Salze der Säuren, in denen organische Radikale die Stelle von Metallatomen vertreten.

Allgemeine Bildungsweisen.**1. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole.**

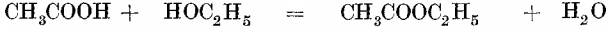
Acetylchlorid + Äthylalkohol = Essigsäureäthylester + Chlorwasserstoff



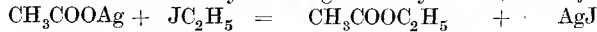
Sulfurylchlorid + Äthylalkohol = Schwefelsäurediäthylester + Chlorwasserstoff

**2. Durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole.**

Essigsäure + Äthylalkohol = Essigsäureäthylester + Wasser

**3. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der Säuren, z. B.**

Silberacetat + Jodäthyl = Essigsäureäthylester + Silberjodid



Zur praktischen Darstellung der Ester wird am häufigsten die unter 2. angegebene Bildungsweise benützt. Die Bildung der Ester organischer Säuren verläuft dabei nur sehr langsam. Sie wird erheblich beschleunigt, wenn dem Gemisch von Säure und Alkohol noch konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wird. Letztere wirkt dann „esterifizierend“; aber nicht etwa einfach so, daß sie eine Molekel der Säure mit einer Molekel des Alkohols unter Entziehung von Wasser miteinander vereinigt, sondern in etwas komplizierterer Weise. Aus dem Alkohol und der Schwefelsäure entsteht zunächst Alkylschwefelsäure. Auf diese wirkt dann die organische Säure ein unter Bildung von Ester und Regenerierung von Schwefelsäure, welche dann von neuem wieder Alkylschwefelsäure bildet u. s. f.

Äthylalkohol + Schwefelsäure = Äthylschwefelsäure + Wasser



Äthylschwefelsäure + Essigsäure = Essigsäureäthylester + Schwefelsäure



Auch Chlorwasserstoff wirkt esterifizierend, wenn man in das Gemisch von organischer Säure und Alkohol Chlorwasserstoffgas einleitet.

Ester der anorganischen Säuren.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren haben wir bereits als Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe besprochen; sie lassen sich eben ihrem Ursprunge nach in mehrfacher Weise betrachten. Das Monochloräthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, ist unzweifelhaft ein Chlorderivat des Äthans und kann aus diesem durch direkte Chlorierung auch erhalten werden (s. S. 308). Andererseits läßt sich aber dieser Körper auch als Äthylester der Chlorwasserstoffsäure auffassen,

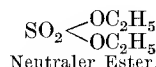
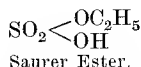
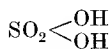


und die Bildungsweise desselben aus Alkohol und Chlorwasserstoff erweist die Richtigkeit auch dieser Auffassung.

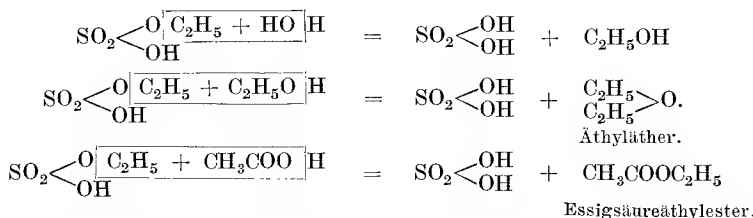


Ester der Schwefelsäure.

Wie die Schwefelsäure als zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen liefert, saure und neutrale, so bildet sie auch saure und neutrale Ester.



Von besonderer Wichtigkeit sind namentlich die als Äthylschwefelsäuren oder Ätherschwefelsäuren bezeichneten sauren Ester. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole. Beim Erhitzen mit Wasser zerfallen sie wieder in Schwefelsäure und Alkohole, beim Erhitzen mit Alkohol geben sie Äther, mit organischen Säuren Ester dieser Säuren.



Äthylschwefelsäure, $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{<OC}_2\text{H}_5 \\ \text{>OH} \end{array}$, entsteht durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Äthylalkohol, auch durch Einwirkung von Äthylen auf rauchende Schwefelsäure. Sie bildet Salze, indem das H-Atom der Hydroxylgruppe gegen Metall ausgetauscht wird. Das äthylschwefelsaure Baryum ist in Wasser löslich und unterscheidet sich dadurch vom Baryumsulfat. Ebenso ist äthylschwefelsaures Calcium im Gegensatz zum Calciumsulfat in Wasser leicht löslich.

Die Äthylschwefelsäure ist der wesentliche Bestandteil der *Mixtura sulfurica acida*.

Dimethylsulfat, $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{<} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ oder $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$, Schwefelsäuredimethylester wird dargestellt durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Methylalkohol. Er bildet eine farblose, bei 188° siedende Flüssigkeit. Verwendung findet das Dimethylsulfat zur „Methylierung“ organischer Verbindungen, z. B. zur Darstellung von Codein aus Morphin (s. d.).

Diäthylsulfat, $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schwefelsäurediäthylester, entsteht durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Äthylalkohol und ist eine pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 208°.

Ester der salpetrigen Säure und Salpetersäure.

Salpetrigsäureäthylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Äthylnitrit, erhält man am leichtesten durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure und Kupferspänen. Das Kupfer reduziert die Salpetersäure zu salpetriger Säure, diese verbindet sich mit dem Alkohol zu Salpetrigsäureäthylester. Derselbe ist eine angenehm, apfelähnlich riechende Flüssigkeit, die bei +18° siedet.

Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Spiritus Aetheris nitrosi* eine Salpetrigsäureäthylester enthaltende Flüssigkeit aufgenommen.

Spiritus Aetheris nitrosi, versüßter Salpetergeist.

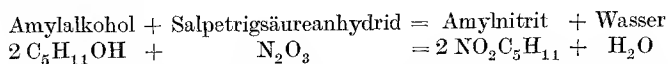
Darstellung. 3 T. Salpetersäure werden mit 5 T. Weingeist vorsichtig überschichtet und ohne umzuschütteln 2 Tage zur Seite gestellt. Alsdann wird die Mischung im Wasserbade aus einer Glasretorte destilliert und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 T. Weingeist enthält. Die Destillation wird fortgesetzt, solange noch etwas übergeht, aber unterbrochen, sobald in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisiert, darauf nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rektifiziert und in einer Vorlage aufgefangen, welche 2 T. Weingeist enthält. Die Destillation wird unterbrochen, sobald die Gesamtmenge in der Vorlage 8 T. beträgt.

Bei der Einwirkung auf Alkohol wird die Salpetersäure reduziert, und man erhält neben den Oxydationsprodukten des Alkohols Salpetrigsäureäthylester und nicht Salpetersäureäthylester. Da gleichzeitig etwas salpetrige Säure übergeht, so ist das Neutralisieren mit Magnesiumoxyd und das Rektifizieren vorgeschrieben.

Der versüßte Salpetergeist bildet eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch und süßlich brennendem Geschmack. Spezifisches Gewicht = 0,840—0,850. Er läßt sich klar mit Wasser mischen und ist ein Gemenge von Salpetrigsäureäthylester, Alkohol, Aldehyd und Essigsäureäthylester. Das Vorhandensein von salpetriger Säure zeigt sich dadurch, daß beim Mischen mit konzentrierter, frischbereiteter Lösung von Ferrosulfat in Salzsäure eine dunkelbraune Färbung entsteht.

Unter dem Einfluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit neigt er zur Zersetzung und reagiert dann sauer. Eine geringe Menge freier Säure hat das Arzneibuch zugelassen. Werden nämlich 10 ccm mit 0,2 ccm Normalalkalilauge versetzt, so soll das Gemisch keine saure Reaktion zeigen. Mehr Säure, als diesen 0,2 ccm Normalalkali entspricht, ist also unstatthaft.

Salpetrigsäureamylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$, *Amylium nitrosum*, Amylnitrit. Zur Darstellung sättigt man Amylalkohol mit Salpetrigsäureanhydrid und destilliert. Das Destillat wird durch gebrannte Magnesia oder Natriumbicarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und rektifiziert.



Das Amylnitrit ist eine gelbliche, neutrale, klare Flüssigkeit von gewürzhaftem Geschmack und fruchtartigem Geruche. Es siedet bei 97—99°. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Äther ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Entzündet verbrennt es mit gelb leuchtender, rußender Flamme. Durch Licht, Luft und Feuchtigkeit wird es allmählich zersetzt und nimmt dabei unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure saure Reaktion an. Spezifisches Gewicht 0,870—0,880.

Prüfung. 5 ccm Amylnitrit dürfen die Alkalität einer Mischung von 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit und 1 ccm Wasser nicht aufheben, widrigenfalls das Präparat zu sauer ist. — 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, soll weder eine braune, noch eine schwarze Färbung hervorrufen. Dieselbe würde auf Verunreinigung durch aldehydartige Verbindungen (Valeraldehyd) deuten.

Das Amylnitrit ist vorsichtig und vor Tageslicht geschützt aufzubewahren. Da es schon in sehr geringen Mengen unangenehm wirkt, so hat man sich vor dem Einatmen seiner Dämpfe in acht zu nehmen.

Salpetersäureäthylester, $\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$, Äthylnitrat. Destilliert man Äthylalkohol mit Salpetersäure, so erhält man ein Gemenge von Salpetrigsäureäthylester, Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Setzt man jedoch dem Gemisch etwas *Harnstoff* zu, so bildet sich Salpetersäureäthylester. Derselbe bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 86° siedende Flüssigkeit. Beim raschen Erhitzen explodiert der Ester leicht.

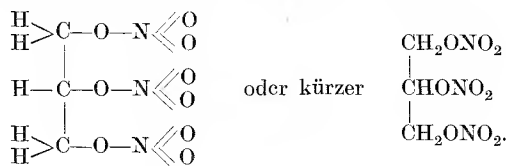
Salpetersäureglycerinester, $(\text{NO}_3)_3\text{C}_3\text{H}_5$, Nitroglycerin, Trinitrin, entsteht durch Einwirkung eines Gemisches von höchst konzentrierter Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure (sogenannter Nitriersäure) auf Glycerin.

Darstellung. Man trägt in ein kalt gehaltenes Gemisch von 6 T. konzentrierter Schwefelsäure und 3 T. rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen 1 T. möglichst wasserfreies Glycerin ein. Das Gemisch läßt man etwa 10 Minuten stehen und gießt es in die 6—7fache Menge kalten Wassers. Das gebildete Nitroglycerin sinkt zu Boden und kann durch Auswaschen weiter gereinigt werden.

Das Nitroglycerin bildet ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Öl, welches unter $+8^\circ$ kristallinisch erstarrt. Bei rascher Abkühlung auf -15 bis -20° wird es nur dickflüssig und erstarrt erst sehr langsam. Erstarrtes Nitroglycerin schmilzt erst wieder bei $+11^\circ$. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol löst es sich ziemlich leicht (1=10), in absolutem Alkohol noch leichter.

Die Bezeichnung „Nitroglycerin“ ist chemisch falsch, der Körper ist keine eigentliche Nitroverbindung, sondern ein Ester der Salpetersäure.

In den wirklichen Nitroverbindungen (s. S. 397) ist das N-Atom der NO_2 -Gruppe direkt mit einem C-Atom verbunden, in den Estern der Salpetersäure dagegen steht zwischen dem N-Atom und dem C-Atom noch ein O-Atom. Ester lassen sich durch Alkalien in Säure und Alkohol spalten (verseifen), Nitroverbindungen nicht. Da nun das Nitroglycerin durch Alkalien in Glycerin und Salpetersäure zerlegt wird, ist es ein Ester und die Konstitutionsformel des Nitroglycerins ist demnach folgende:



Nitroglycerin ist einer der wirksamsten Explosivstoffe. Angezündet verbrennt es ohne Verpuffung mit rauchender Flamme. Die Explosion kann bewirkt werden durch rasches Erhitzen, durch Stoß und Schlag, oder durch Zündung mittels eines elektrischen Funkens oder durch ein Zündhütchen. Reines Nitroglycerin wird, weil es flüssig ist, selten als Sprengstoff verwendet. Meist wird es mit porösen aufsaugungsfähigen Stoffen, wie z. B. Kieselgur, gemischt. Eine Mischung mit Kieselgur, welche etwa 75 Proz. Nitroglycerin enthält, ist das *Dynamit*. Arzneiliche Verwendung findet das Nitroglycerin bisweilen in sehr verdünnter alkoholischer Lösung. In der Arzneikunde führt das Nitroglycerin auch den Namen *Glonoïn* und *Angiocærosin*.

Das Nitroglycerin können wir auffassen als eine Verbindung des Glycerins, in der die H-Atome der alkoholischen OH-Gruppen alle drei durch den Salpetersäurerest $-\text{NO}_2$ ersetzt sind. Wir können das Nitroglycerin

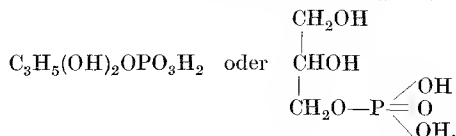
vergleichen mit einem anorganischen Salz, nämlich dem neutralen Wismutnitrat



Wie wir nun vom Wismuthhydroxyd, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, auch basische Salze ableiten können, indem wir nicht alle H-Atome durch Säurereste ersetzen, so bilden auch die mehrwertigen Alkohole basische Ester, welche noch unveränderte OH-Gruppen enthalten. Ein solcher basischer Ester ist das bei der Darstellung der Ameisensäure schon erwähnte Monoformin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{OOCH}$ (s. S. 384).

Ein basischer Ester des Glycerins ist auch die

Glycerinphosphorsäure, *Acidum glycerinophosphoricum*. Die Glycerinphosphorsäure ist aber gleichzeitig auch ein saurer Ester der Phosphorsäure, da auch noch unveränderte Hydroxylgruppen der Phosphorsäure vorhanden sind. Die Formel der Glycerinphosphorsäure ist folgende:



Glycerinphosphorsäure entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Metaphosphorsäure. Sie ist eine zweibasische Säure. Arzneiliche Verwendung finden einige Salze, z. B. das Calciumsalz, Eisensalz, Natriumsalz, Lithiumsalz.

Von der Phosphorsäure unterscheidet sich die Glycerinphosphorsäure dadurch, daß ihre wäßrige Lösung in der Kälte durch Ammoniummolybdänat nicht gefällt wird. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt die Säure in Glycerin und Phosphorsäure, und dann tritt natürlich auch die Phosphorsäurereaktion ein.

Ester organischer Säuren.

Ester organischer Säuren bilden sich leicht, wenn man ein Gemisch einer Säure und eines Alkohols mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Auch durch Einwirkung eines Gemisches von Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure auf Salze der Säuren lassen sich Ester darstellen.

Die Ester der organischen Säuren mit einwertigen Alkoholen sind meist unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die Ester der höheren Fettsäuren mit höheren Alkoholen sind feste, kristallinische Körper.

Die Ester der niederen Fettsäuren mit niederen Alkoholen zeichnen sich meist durch einen sehr angenehmen Geruch aus, der in vielen Fällen auffallend an denjenigen bestimmter Früchte erinnert. Ob das Aroma der Früchte durch die Anwesenheit dieser Ester bedingt wird, ist bisher noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen, die Ester werden aber vielfach zur künstlichen Erzeugung von Fruchtaroma, sogenannten Fruchtessenzen, verwendet. So enthält z. B. der käufliche Ananasäther Buttersäureäthylester, der Äpfeläther Isovaleriansäureamylester, der Aprikosenäther Buttersäureamylester, der Birnenäther Essigsäureäthylester und Essigsäure-

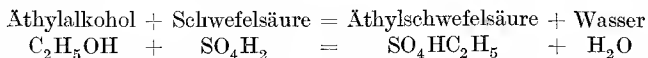
amylester, der Erdbeeräther Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureamylester, meist in etwa 10prozentiger alkoholischer Lösung.

Von allen Estern einbasischer Säuren mit einwertigen Alkoholen ist der Essigsäureäthylester der wichtigste.

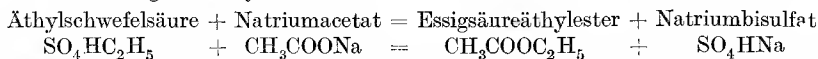
Essigsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, *Aether aceticus*, Essigäther.

Die Darstellung geschieht meist in der Weise, daß man entwässertes Natriumacetat mit Äthylschwefelsäure destilliert. Um Natriumacetat zu entwässern, erhitzt man das kristallisierte Salz in einer eisernen Schale unter Umrühren. Es schmilzt in seinem Kristallwasser und verwandelt sich allmählich in ein trockenes Pulver. Man erhitzt dann stärker, bis das Pulver wieder zu einer öligen Flüssigkeit geschmolzen ist, und gießt diese auf eine Steinplatte. Nach dem Erkalten wird das entwässerte Salz zerrieben. 10 T. so entwässertes Natriumacetat werden in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, mit einer erkalteten Mischung von 15 T. konzentrierter Schwefelsäure und 6 T. Weingeist übergossen. Die Reaktion geht sogleich vor sich — schon ohne künstliche Erwärmung destilliert Essigäther über — und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Die Destillation geschieht am besten aus dem Wasserbade, indessen kann man sie auch mit einiger Vorsicht aus einem Sandbade, ja selbst über freiem Feuer ausführen.

Der Vorgang ist folgender: Schwefelsäure und Äthylalkohol vereinigen sich zu Äthylschwefelsäure.



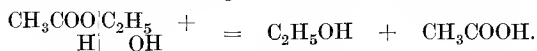
Die Äthylschwefelsäure setzt sich mit Natriumacetat zu saurem schwefelsaurem Natrium und Essigsäureäthylester um.



Das Destillat ist Essigäther mit geringen Mengen Alkohol, Essigsäure, Wasser, unter Umständen (wenn man zu hoch erhitzt hatte) auch schwefliger Säure. Man schüttelt es mit geringen Mengen dünner Sodalösung zweimal aus, wodurch Säuren und Alkohol beseitigt werden, hebt die ätherische Schicht ab, entwässert sie durch geschmolzenes Calciumchlorid und rektifiziert sie aus dem Wasserbade.

Der Essigäther ist eine klare, farblose, neutrale, leicht flüchtige Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Geruche. Er soll zwischen 74 und 76° sieden, sein spezifisches Gewicht = 0,900—0,904 sein. Mit Weingeist und Äther ist er in jedem Verhältnis klar mischbar. 10 Volumen Wasser lösen 1 Volumen Essigäther, umgekehrt lösen 36 Volumen Essigäther 1 Volumen Wasser.

In wasserfreiem Zustande ist der Essigäther unbegrenzt haltbar, schon geringe Mengen Feuchtigkeit aber bewirken eine allmähliche Zersetzung in Essigsäure und Alkohol; er reagiert in diesem Falle sauer.



Wie der Äther, so ist auch der Essigäther leicht entzündlich; seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge, daher Vorsicht!

Prüfung. Der Essigäther röte blaues Lackmuspapier nicht sofort, enthalte also keine freie Säure (Essigsäure). — Werden gleiche Raumteile Essigäther und Wasser kräftig zusammengeschüttelt, so soll die wäßrige Schicht nicht mehr als um $\frac{1}{10}$ ihres Volumens zunehmen. (Größere Zunahme würde auf Verfälschung mit Wein-

geist schließen lassen.) Wird ein Raumteil Essigäther auf 1 Raumteil konzentrierter Schwefelsäure geschichtet, so zeige sich keine gefärbte Zone. (Verunreinigungen, von fuselhaltigem Weingeist herrührend.) Auf Fließpapier verdunstet, hinterlasse der Essigäther keinen fremdartigen Geruch.

Wacharten.

Ester höherer Fettsäuren mit höheren einwertigen Alkoholen sind wesentliche Bestandteile der Wacharten.

Walrat, *Cetaceum*, besteht fast ausschließlich aus Palmitinsäurecetylexer, $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$.

Walrat scheidet sich beim Erkalten aus dem Öle aus, das sich in Höhlungen der Schädelknochen des Pottwales (*Physeter macrocephalus*) findet. Es wird von den flüssigbleibenden Anteilen (Walratöl) durch Pressen getrennt und durch Umschmelzen gereinigt. Der Walrat bildet weiße blättrig-kristallinische Massen. Er schmilzt bei $45-54^{\circ}$.

Bienenwachs, *Cera (alba und flava)*, besteht im wesentlichen aus freier Cerotinsäure, $C_{25}H_{51}COOH$, und Palmitinsäuremelissylester $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$.

Das Bienenwachs wird von der Honigbiene, *Apis mellifica*, erzeugt und zum Aufbau der Honigwaben benützt. Das Bienenwachs ist von Natur weiß, erst durch das Ausschmelzen der Waben nimmt es aus dem von den Bienen ebenfalls aufgespeicherten Blütenstaub und aus anderen Verunreinigungen eine hellgelbe bis dunkelgelbe Farbe an.

Aus dem gelben Wachs wird das weiße durch Bleichen hergestellt, indem man das in dünne Tafeln ausgegossene oder fein zerkleinerte Wachs dem Sonnenlichte längere Zeit aussetzt. Auch auf chemischem Wege, durch Verwendung von Kaliumperanganat oder Wasserstoffsuperoxyd läßt sich das Wachs bleichen.

Das Bienenwachs bildet eine feste, auf dem Bruch körnige Masse, die bei $63-64^{\circ}$ zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Der Geruch des Wachses ist ähnlich dem des Honigs. Bienenwachs wird sehr häufig mit anderen wachartigen Stoffen verfälscht, z. B. mit Paraffin, Ceresin, Stearinsäure etc. Zum Nachweis der Verfälschungen dienen besonders die Bestimmung der Säurezahl und der Esterzahl (s. unter Maßanalyse).

Pflanzenwachs.

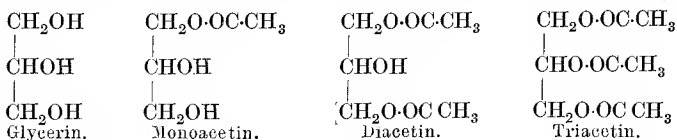
Chinesisches Wachs scheidet sich infolge der Tätigkeit eines Insekts, *Coccus cerifera*, an den jungen Trieben von *Fraxinus chinensis* aus. Es besteht im wesentlichen aus Cerotinsäurecerylexer, $C_{25}H_{51}COO_{26}H_{53}$.

Carnaubawachs wird in Südamerika (Brasilien) von den Blättern einer Palmenart, *Copernicia cerifera*, gesammelt. Es besteht zum größten Teil aus Cerotinsäuremelissylester, $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$.

Andere Pflanzenwachsorten sind das Palmenwachs und das Ocatillawachs. Das Japanwachs ist keine Wachsort, sondern gehört zu den Fetten.

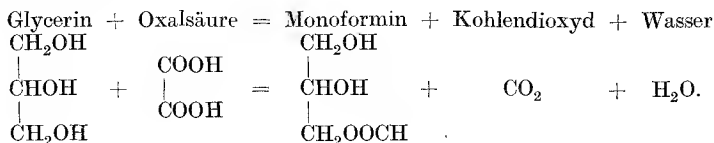
Glycerinester organischer Säuren (Glyceride).

Wie mit anorganischen Säuren gibt das Glycerin auch mit organischen Säuren neutrale und basische Ester, z. B. mit der Essigsäure:



Die Namen dieser Ester sind abgeleitet, indem man an den Stamm des Säurenamens die Endung in anhängt und die Zahl der eingetretenen Säurereste vorsetzt, z. B. von der Ameisensäure — Mono-, Di- und Triformin — von der Essigsäure, Mono-, Di- und Triacetin etc. Bei den neutralen Estern läßt man häufig auch die Vorsilbe Tri fort. Neutrale Glycerinester sind z. B. Butyrin, $(C_3H_7COO)_3C_3H_5$, in der Kuhbutter, Laurin, $(C_{11}H_{23}COO)_3C_3H_5$, im Lorbeeröl, Myristin, $(C_{13}H_{27}COO)_3C_3H_5$, in der Muskatbutter, Palmitin, $(C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5$, Stearin, $(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5$, und Olein, $(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5$, in den meisten Fetten und Ölen.

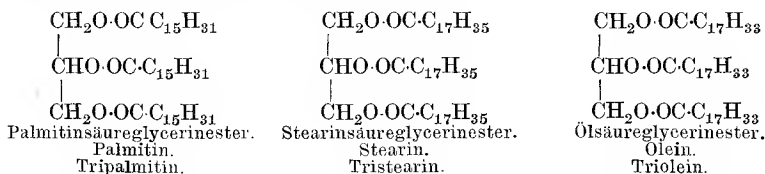
Von den basischen Estern des Glycerins ist von Wichtigkeit das Monoformin, $HCOOC_3H_5(OH)_2$, welches sich durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure bildet und das Zwischenprodukt bei der Darstellung der Ameisensäure ist.



Fette und Öle.

Fette und Öle bestehen aus neutralen Glycerinestern der Fettsäuren, besonders der höheren Fettsäuren, der Palmitinsäure, $C_{15}H_{31}COOH$, der Stearinsäure, $C_{17}H_{35}COOH$, und der ungesättigten Ölsäure, $C_{17}H_{33}COOH$.

Außerdem kommen vor Glycerinester der Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Buttersäure, ferner der Erucasäure, Tiglinsäure, Leinölsäure, Ricinusölsäure u. a. m.



In der Regel sind die an Stelle der 3H-Atome eingetretenen Säurereste unter sich gleich, sie können aber auch verschieden sein, z. B. hat man in der Kokumbutter (von *Garcinia indica*) eine solche Verbindung aufgefunden, welche einen Ölsäurerest und zwei Stearinsäurereste enthält: ein Oleodistearin.

Palmitinsäure und Stearinsäure bilden Glycerinester von mehr fester Konsistenz; der Ölsäureglycerinester dagegen hat ölige Beschaffenheit. Man pflegt daher „Öle“ die an Ölsäureglycerinester reichen, flüssigen Fette zu nennen, während die mehr Palmitinsäure- und Stearinsäureglycerinester enthaltenden je nach ihrer Konsistenz „Fette“ oder „Talg“ heißen.

Sie sind sämtlich entweder vegetabilischen oder animalischen Ursprungs. Bei den Pflanzen sind besonders ölreich die Samen und Früchte (Senf, Raps, Lein, Mohn, Mandeln, Oliven), im Tierreiche dagegen liefern die verschiedensten Organe Fett.

Die Gewinnung erfolgt bei den animalischen Fetten durch Aufschmelzen der zerkleinerten, fetthaltigen Gewebe. Die vegetabilischen Fette werden entweder durch kalte oder warme Pressung der zerkleinerten Rohmaterialien erhalten, in neuerer Zeit gewinnt man sie auch durch Extraktion der letzteren mit Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff.

In reinem Zustande sind alle Fette farblos; die natürlich vorkommenden sind jedoch häufig durch gewisse andere Substanzen gefärbt, z. B. durch Chlorophyll (*Oleum Olivarum viride*, *Oleum Lauri*). Die animalischen Fette enthalten in kleiner Menge *Cholesterin*, einen Alkohol von der Formel $C_{27}H_{45}OH$, die pflanzlichen Fette und Öle enthalten kleine Mengen eines ähnlichen isomeren Alkohols, *Phytosterin*, $C_{27}H_{45}OH$. Die Fette und Öle lösen sich sämtlich in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform, Äther, Benzol. In Alkohol sind sie nur wenig löslich, die festen Fette können aus Alkohol kristallisiert werden. In Wasser sind sie unlöslich. In Berührung mit Wasser werden sie in kürzerer oder längerer Zeit unter Bildung freier Säuren und Glycerin zerlegt (s. S. 390). Wenn im Verlaufe der Aufbewahrung der Fette ein unangenehmer Geruch auftritt, so bezeichnet man diesen Vorgang mit dem Ausdruck „*Ranzigwerden*“. Das Ranzigwerden wird durch Licht- und Luftzutritt begünstigt. Das spezifische Gewicht aller Fette und Öle ist geringer als das des Wassers; das der meisten bewegt sich zwischen 0,92 und 0,93, Leinöl aber (0,940) und Ricinusöl (0,963) nähern sich dem Wasser mehr. In frischem Zustande reagieren die meisten Fette neutral.

Einige Fette, namentlich einige vegetabilische Öle, z. B. Leinöl, Mohnöl, Nußöl, haben die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt, sich zu verdicken und allmählich einen elastischen Firnis zu geben. Diese bezeichnet man mit dem Namen „*trocknende Öle*“. Bei diesem Vorgang wird Sauerstoff aufgenommen, Genaueres ist jedoch hierüber nicht bekannt.

Die Fette können unzersetzt nicht destilliert werden; bei zu hohem Erhitzen zersetzen sie sich namentlich unter Bildung von *Acrolein* (s. S. 340), „sie brennen an“ und nehmen dann einen eigentümlichen Bratengeruch an. Durch Kochen mit Wasser und Alkalien, Bleioxyd und anderen Basen werden alle Fette *verseift*, d. h. es entstehen die Salze der betreffenden Fettsäuren und freies Glycerin*).

Die Fette und Öle dienen deshalb auch zur Darstellung von Glycerin und Fettsäuren, sowie deren Salze.

Analytisches. Die Methoden zur Kennzeichnung der verschiedenen Fette und

*) Die Zerlegung der Fette in Glycerin und die zugehörigen Fettsäuren erfolgt nach neueren Beobachtungen auch durch gewisse Fermente.

Öle haben während der letzten 20 Jahre wesentliche Bereicherung dadurch erfahren, daß quantitative Methoden zur Bestimmung gewisser Konstanten eingeführt worden sind.

Säurezahl. Dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxyd (KOH) zur Neutralisation der in 1 Gramm Fett oder Öl enthaltenen freien Fettsäuren verbraucht werden.

Esterzahl. Dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxyd (KOH) zur Zerlegung der in 1 Gramm Fett oder Öl enthaltenen Ester verbraucht werden. — Enthält also ein Fett oder Öl neben Estern noch freie Fettsäuren, so wird zunächst festgestellt, wie viel Kaliumhydroxyd diese zur Neutralisation in 1 Gramm verbrauchen. Nachdem diese Neutralisation erfolgt ist, wird weiter festgestellt, wie viel Kaliumhydroxyd alsdann noch von 1 Gramm zur Zerlegung der vorhandenen Ester verbraucht wird.

Verseifungszahl. Dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Neutralisation der freien Fettsäuren und zur Zerlegung der Ester in 1 Gramm Fett oder Öl verbraucht werden. Verseifungszahl ist daher = Säurezahl + Esterzahl.

Jodzahl. Alle natürlich vorkommenden Fette und Öle enthalten Ester ungesättigter Säuren. Die letzteren addieren unter bestimmten Bedingungen bestimmte Mengen Jod. — Als Jodzahl bezeichnet man nun die Anzahl von Grammen Jod, welche (unter den noch anzugebenden Bedingungen) von 100 Gramm Fett oder Öl addiert werden. Wenn man also sagt: die Jodzahl des Olivenöls ist = 83, so ist damit gesagt: 100 Gramm Olivenöl binden unter bestimmten Bedingungen 83 Gramm Jod. — Das Nähere siehe unter Ma ß a n a l y s e.

Tierische Fette.

Adeps, Schweineschmalz. Das Schwein, *Sus Scropha domestica*, lagert in seinem Organismus zwei Fettschichten ab. Die eine, direkt unter der Haut liegende, der Speck, ist von weicherer, die andere in der Bauchhöhle, namentlich am Netz (o m e n t u m) und an den Nieren abgesetzte, die Flomen, der Schmeer, ist von etwas härterer Konsistenz. Der Schmeer ist das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Schweineschmalzes für medizinische Zwecke. In dem Schmeer ist das Fett von häutigen Membranen eingeschlossen; man zerschneidet daher den Schmeer in kleine Würfel, wäscht diese mit destilliertem Wasser und schmilzt sie nach dem Abtrocknen in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade aus. Das flüssige Fett wird abkollert und der Rückstand auf freiem Feuer nochmals zur Gewinnung einer geringeren Sorte Fett erhitzt und dann abgepreßt. Im Rückstand bleiben die sogenannten Grieben. — Das Fett des Handels ist vielen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt. Um demselben ein empfehlendes weißeres Aussehen zu geben, wird nicht selten Soda- oder Boraxlösung eingerührt. Auch das Einrühren von Luft erhöht die weiße Farbe des Schmalzes, eine Verfälschung kann hierin aber nicht wohl erblickt werden. Um die Haltbarkeit zu erhöhen, wird Kochsalz zugesetzt. Verfälschungen sind namentlich Wasser, Stärkemehl, anorganische Zusätze, wie Talkstein, ferner Mineralfette oder Paraffin. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Schweineschmalz ein Gemenge wechselnder Mengen und zwar durchschnittlich von 40 Proz. Stearin- bzw. Palmitinsäureglycerinester und 60 Proz. Ölsäureglycerinester.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei von gleichmäßiger weicher Konsistenz und schmelze zwischen 36–42° zu einer klaren, farblosen, nicht ranzig riechenden Flüssigkeit. (Wasser, mineralische Verunreinigungen, Stärke würden sich durch Trübung verraten.) — Werden 10 g Schweineschmalz in 10 cem Chloroform gelöst, 10 cem Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so soll die Lösung nach Zusatz von 0,2 cem Normalkalilauge und nach kräftigem Schütteln rot gefärbt erscheinen. (Bei unerlaubt hohem Säuregehalt oder Zusatz von Stearinsäure würde Entfärbung eintreten.) — Werden 2 T. Schweineschmalz mit 3 T. Kalilauge und 2 T. Weingeist so lange gekocht, bis eine klare Lösung erfolgt ist, so soll beim Erwärmen mit 50 T. Wasser und 10 T. Weingeist eine klare Lösung sich ergeben. (Ungelöst bleiben würden Mineralöle, Paraffine.) — Die Jodzahl betrage mindestens 46 und höchstens 66. S. Ma ß a n a l y s e.

Für die Qualität des Fettes sind noch nachstehende Punkte von Wichtigkeit: Das

im Winter gewonnene ist besser und haltbarer als Sommerfett. Bei mangelhafter Aufbewahrung neigt das Schweineschmalz, namentlich wenn es auch nur geringe Mengen Wasser enthält, zum Ranzigwerden. Es empfiehlt sich daher, dasselbe wasserfrei in Porzellangefäßen, noch besser in Blasen aufzubewahren.

Sebum ovile, Hammeltalg, Unschlitt, wird aus dem in der Bauchhöhle abgelagerten Fette des Schafes (*Ovis aries*) in gleicher Weise wie das Schweineschmalz durch Ausschmelzen im Wasserbade gewonnen. — Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es wesentlich aus Stearinsäureglycerinester; in geringeren Mengen enthält es Palmitinsäure- und Ölsäureglycerinester. Es ist ein weißes, hartes Fett, das bei 47—50° klar schmilzt. Es soll eigentümlich „bockig“, aber nicht ranzig riechen. Ranziger Hammeltalg verrät sich übrigens in der Regel durch schwache Gelbfärbung an der Oberfläche, namentlich an den Kanten.

Prüfung. Wird 1 T. geschmolzener Hammeltalg mit 5 T. warmem Weingeist geschüttelt, so soll der nach dem Erkalten abgegossene Weingeist durch Zusatz eines gleichen Volumens Wasser nicht stark getrübt werden, auch soll die Mischung Lackmuspapier nicht röten. (Freie Fettsäuren, die entweder absichtlich zugesetzt oder in ranzigem Talg enthalten sind.)

Oleum Jecoris, Lebertran, wird durch Ausschmelzen der fettreichen frischen Lebern der Dorsche (*Gadus Morrhua*) gewonnen. Die besten Sorten sind diejenigen, welche mit möglichster Sorgfalt und durch Erhitzung im Wasserbade gewonnen werden. Dieselben zeichnen sich durch schwache Färbung, Klarheit (Blankheit) und relativ angenehmen Geruch und Geschmack aus. Billigere Marken werden durch Ausschmelzen der Lebern auf freiem Feuer gewonnen; sie sind dunkler gefärbt und besitzen mehr oder minder unangenehmen Geruch und kratzenden Geschmack.

In chemischer Hinsicht ist der Lebertran ein Gemenge von etwa 70 Proz. Ölsäureglycerinester und etwa 25 Proz. Palmitinsäureglycerinester mit geringen Mengen Stearinsäureglycerinester. Es scheinen auch freie Fettsäuren vorhanden zu sein, wenigstens reagieren alle Trane schwach sauer. — Außerdem enthält er geringe Mengen Gallenstoffe, Cholesterin und Spuren von Jod (etwa 0,0002 Proz.). Ferner eigentümliche Farbstoffe, die als *Lipochrome* bezeichnet werden und mit konzentrierter Schwefelsäure eine Blaufärbung geben.

Weiter sollen im Lebertran noch Glyceride von mehreren Oxyfettsäuren, z. B. der Asellinsäure, Jecorinsäure, Morrhuinsäure, Therapinsäure, auch basische Körper, z. B. Morrhuin, Asellin, enthalten sein.

Prüfung. Es sei ein blankes, hellgelbes Öl von eigentümlich tranigem, aber nicht ranzigem Geruch und Geschmack. Mit Spiritus befeuchtetes blaues Lackmuspapier werde durch Lebertran schwach gerötet. — Wird eine Lösung von 1 Tropfen Lebertran in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt die Mischung für einen Augenblick eine schön violette Färbung an (*Lipochrome*). — Ein Gemisch von 15 Tropfen Lebertran mit 3 Tropfen rauchender Salpetersäure färbt sich beim Schütteln feurig rosa, später citronengelb (*fremde Transorten* geben diese Reaktion nicht). Wird der Lebertran längere Zeit einer Temperatur von 0° ausgesetzt, so soll er nur wenig oder gar keine festen Bestandteile (Stearinsäureglycerinester) abscheiden, widrigenfalls liegt eine Verfälschung mit anderen, Stearinsäureglycerinester enthaltenden Ölen vor.

Verseifungszahl 195—196, Jodzahl 140—155.

Adeps Lanae, Lanolin, Wollfett. Diese Substanz ist chemisch nicht zu den eigentlichen Fetten zu rechnen, weil die Hauptmenge nicht aus Glycerinestern, sondern aus Estern von Fettsäuren mit Cholesterin, $C_{27}H_{45}OH$, einem einwertigen Alkohol, und Isocholesterin, $C_{26}H_{43}OH$, besteht. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung ist der sogenannte Wollschweiß, d. h. das von den Wollhaaren der Schafe abgesonderte Fett. Das in den Wollwäschereien gewonnene rohe Wollfett enthält neben Cholesterinfettsäureestern noch freie Fettsäuren und Glycerinfette. Man behandelt dasselbe mit ätzenden oder kohlensaurigen Alkalien, wodurch eine Art Emulsion entsteht, aus welcher durch Zentrifugieren das Lanolin (ähnlich dem Rahm der Milch) abgeschieden und durch weitere Behandlung gereinigt wird.

Die wasserfreie Substanz heißt *Lanolinum anhydricum*; durch Zusammenkneten mit Wasser werden ihr etwa 33 Proz. Wasser einverleibt. Diese Mischung kommt als *Lanolin* schlechthin in den Handel.

Lanolin ist unter gewöhnlichen Bedingungen sehr schwer verseifbar, auch dem Ranzigwerden nicht unterworfen. Aus dem letzteren Grunde wird es als Grundlage für Salben verwendet. Es hat die Eigenschaft, fast sein gleiches Gewicht Wasser aufzunehmen.

Pflanzenfette.

Oleum Amygdalarum, Mandelöl, ist das durch Pressen gewonnene fette Öl von süßen oder bitteren Mandeln. Dieselben werden zu grobem Pulver gestoßen und im Sommer bei Lufttemperatur, im Winter zwischen schwach erwärmten Preßplatten (30—35°) unter starkem Druck gepreßt. Süße Mandeln enthalten etwa 55 Proz. fettes Öl, durch Pressen werden etwa 50 Proz. gewonnen. Bittere Mandeln enthalten etwa 45 Proz. fettes Öl, durch Pressen werden meist zwischen 35—40 Proz. erhalten. Im Handel kommen bisweilen unter dem Namen Mandelöl die durch Pressen verschiedener Fruchtkerne, z. B. Pfirsichkerne, Aprikosenkerne, erhaltenen Öle vor, außerdem werden oft billigere Ölsorten, wie Mohnöl, Sesamöl, Nußöl, Arachisöl, substituiert und zugesetzt.

Reines, gutes Mandelöl ist klar und hellgelb, besitzt keinen kratzenden, sondern milden, süßen Geschmack und beinahe gar keinen Geruch. Es besteht zum größten Teile (80—90 Proz.) aus Ölsäureglycerinester neben geringen Mengen (10—20 Proz.) Linolsäureglycerinester, $(C_{18}H_{31}O_2)_3C_3H_5$. Aus diesem Grunde bleibt es auch bei —10° noch flüssig; zwischen —10 und —20° verdickt es sich etwas, der größte Teil aber bleibt trotzdem noch flüssig. Sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 0,915 und 0,920. (Die spezifischen Gewichte von Mohnöl, Arachisöl, Nußöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920 und 0,930.)

Prüfung. Werden 2 cem Mandelöl mit einer Mischung aus 1 cem Wasser und 1 cem rauchender Salpetersäure kräftig durchgeschüttelt, so soll eine weißliche, keineswegs braun oder rot gefärbte Mischung entstehen, welche sich nach Verlauf mehrerer Stunden in eine harte weiße Masse und einen fast farblosen flüssigen Anteil scheidet (Elaidinprobe). Diese Probe charakterisiert das Mandelöl ziemlich von allen Ölen, mit welchen es etwa verschnitten werden könnte; altes Mandelöl, sowie das Öl der Pfirsich- und Aprikosenkerne, Sesamöl, färben sich dabei rot, Arachisöl, Mohnöl geben nicht festes Elaidin, sondern schmierige Massen.

Verseift man das Mandelöl, zersetzt die klare Seifenlösung durch Salzsäure und wäscht und klärt die abgeschiedenen Fettsäuren, so sollen dieselben bei 15° flüssig bleiben und mit 1—2 Raumteilen Weingeist klare Lösungen geben (charakteristisch für Ölsäure).

Die Jodzahl sei 95—100.

Oleum Cacao, Kakaobutter, ist das aus den enthülsten Samen von *Theobroma Cacao* gepreßte Fett. Es ist ein ziemlich festes Fett, gut gekühlt ist es spröde und läßt sich zerreiben. Der Schmelzpunkt liegt bei 30—33°. Es besitzt den Geruch und Geschmack des Kakaos. In der Kakaobutter sind die Glycerinester der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, sowie der Laurin- und Arachinsäure enthalten. Die Kakaobutter wird nicht leicht ranzig.

Prüfung. Eine Auflösung von 1 T. Kakaobutter in 2 T. Äther soll sich im Laufe eines Tages bei 12—15° nicht trüben (mit Talg verfälschte Kakaobutter würde eine weiße Ausscheidung geben).

Die Jodzahl soll 34—38 sein.

Oleum Lauri, Lorbeeröl, ist das aus den Lorbeeren durch Pressen gewonnene grüngefärbte Fett von salbenartiger Beschaffenheit. Es besitzt einen starken aromatischen Geruch, der von beigemischtem ätherischem Öl herrührt. Der Hauptbestandteil ist Laurinsäureglycerinester $(C_{11}H_{23}COO)_3C_3H_5$, ferner enthält es die Glycerinester der Ölsäure, Palmitin-, Stearin- und Myristinsäure.

Oleum Lini, Leinöl. Aus dem Leinsamen (von *Linum usitatissimum* L.) wird das fette Öl durch kalte oder heiße Pressung, auch durch Extraktion mit Schwefel-

kohlenstoff dargestellt. Ein bräunlichgelbes, eigentümlich riechendes trocknendes Öl, welches bei der Elaidinprobe nicht fest wird. Spezifisches Gewicht 0,936—0,940. Das Öl ist bei -20° noch flüssig. Verseifungszahl 187—195, Jodzahl 170—185. Es besteht zu etwa 80 Proz. aus Linolensäureglycerid, $(C_{18}H_{31}O_2)_3C_3H_5$, und etwa 20 Proz. Linolensäureglycerid, $(C_{18}H_{31}O_2)_3C_3H_5$.

Prüfung. Verseift man 20 T. Leinöl im Wasserbade mit einer Mischung aus 27 T. Kalilauge und 2 T. Weingeist vollständig, so soll die entstandene Seife in Wasser oder Weingeist völlig klar löslich sein. (Unverseifbare Bestandteile, namentlich Harzöl.) Über die Bestimmung der Jodzahl s. Maßanalyse.

Wird Leinöl für sich oder mit gewissen Metalloxyden oder Metallsalzen (z. B. Bleioxyd, Manganborat) erhitzt, so wird es zu Leinölfirnis, d. h. das Öl trocknet in dünner Schicht unter Aufnahme von Sauerstoff verhältnismäßig rasch ein unter Übergang in ein elastisches Häutchen. Wird in erhitztes Leinöl heiße Luft eingeblasen, so erhält man das oxydierte Leinöl, eine elastische Masse, welche mit Korkpulver vermischt zu Linölen verarbeitet wird.

Oleum Olivarum, Olivenöl, Provenceröl. Der an den Küsten des Mittelmeeres in ausgedehntem Maßstabe kultivierte Ölbaum, *Olea Europaea*, liefert Früchte, deren Fruchtfleisch (pericarpium) außerordentlich reich (bis zu 33 Proz. seines Gewichtes) an fettem Öl ist. Zur Gewinnung des letzteren werden die anfangs November reifenden Früchte auf Mühlen gequetscht und kalt gepreßt. Das so gewonnene Öl ist von hellgelber Farbe und besonders angenehmem Geruch und Geschmack. Es ist die geschätzteste Sorte und führt im Handel den Namen „Jungfernöl“. Aus den Preßrückständen werden durch Anrühren mit heißem Wasser und nochmaliges Pressen weitere Quantitäten eines immer noch zu Speisezwecken geeigneten Öles gewonnen. Die nunmehr noch in den Preßkuchen hinterbleibenden Öreste werden entweder durch Kochen mit Wasser abgeschieden oder dadurch, daß man die Rückstände einer fauligen Gärung überläßt. Die so gewonnenen Sorten sind meist durch Chlorophyll stark grün gefärbt, besitzen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als die ersteren und werden daher ausschließlich zu technischen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Pflastern und Seifen verwendet. — In chemischer Hinsicht besteht das Olivenöl aus etwa 70 Proz. Ölsäureglycerinester und Linolensäureglycerinester und etwa 30 Proz. Palmitinsäure- und Arachinsäureglycerinester. Außerdem enthält es geringe Mengen Phytosterin und Chlorophyll. Als beste Sorten gelten die Öle von Aix, Nizza, Galipoli.

Das *Oleum Olivarum* des Arzneibuches soll durch kalte Pressung erhalten und entweder hellgelb oder schwach grünlich sein, einen eigentümlichen, aber nur schwachen Geruch und angenehmen Geschmack besitzen.

Prüfung. Das spezifische Gewicht sei = 0,915—0,918 (die spezifischen Gewichte von Mohnöl, Arachisöl, Nußöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920—0,930). — Bei etwa 10° fängt das Olivenöl an sich zu trüben, bei 0° erstarrt es zu einer salbenartigen Masse.

Beim kräftigen Durchschütteln von 1 cem rauchender Salpetersäure, 1 cem Wasser und 2 cem Olivenöl bei 10° soll ein grünlich weißes, nicht rotes oder braunes Gemenge entstehen, welches sich nach 2 bis höchstens 6 Stunden in eine feste weiße Masse und eine kaum gefärbte Flüssigkeit scheidet (Elaidinprobe). (Es würden geben: Sesamöl rote, Baumwollsaamenöl grünliche, Bucheckernöl rötlich-gelbe Färbung.)

Jodzahl 80—85, Verseifungszahl 185—196.

Oleum Olivarum commune. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch die zum äußerlichen Gebrauch und zur Darstellung von Pflastern dienenden billigeren Sorten aufgenommen, welche durch Gärung oder durch Auskochen mit Wasser aus den Preßrückständen oder aus dem Olivenabfall gewonnen werden. — Es ist entweder von dunkelgelber oder grünlicher Farbe und wird, weil es mehr Palmitinsäureglycerinester enthält als das erstere, leichter trübe und breiartig. In der Kälte wird es fast starr. Geruch und Geschmack sind nicht gerade sehr angenehm.

Oleum Papaveris, Mohnöl, ist das fette Öl der Mohnsamen. Es gehört zu den trocknenden Ölen. Der Hauptbestandteil des Mohnöles ist der Glycerinester der Linolsäure, daneben enthält es noch den Glycerinester der Ölsäure und geringe Mengen Glycerinester der Linolen- und Isolinolensäure.

Prüfung. Mohnöl bleibt bei 0° klar. Es gibt nicht die Elaidinreaktion. Jodzahl 130—150.

Oleum Ricini, Ricinusöl. Die Samen von *Ricinus communis* enthalten etwa 50 Proz. fettes Öl, welches durch Pressen gewonnen werden kann. Das durch kalte Pressung der enthiiltten Samen erhaltene ist weniger gefärbt, von milderem Geruch und Geschmack und daher die wertvollere Sorte; heiß gepreßtes Öl ist mehr gelblich gefärbt und besitzt stärkeren Geruch und kratzenden Geschmack.

Das Ricinusöl besteht vorwiegend aus den neutralen Glycerinestern der Ricinolsäure und Ricinisolsäure, beide $(C_{18}H_{33}O_3)_3C_3H_5$. Vor allen anderen Ölen charakterisiert es sich durch sein hohes spezifisches Gewicht und durch seine Löslichkeit in Spiritus und in konzentrierter Essigsäure. Es gehört außerdem zu den trocknenden Ölen.

Es sei von blaßgelblicher Farbe, sein spezifisches Gewicht sei = 0,950—0,970. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr zähflüssig. Bei 0° trübt es sich unter Abscheidung kristallinischer Flocken, bei —18° erstarrt es zu einer butterähnlichen Masse. — Es besitzt eigentümlichen Geruch und Geschmack und trocknet, in dünnen Schichten ausgebreitet, langsam ein.

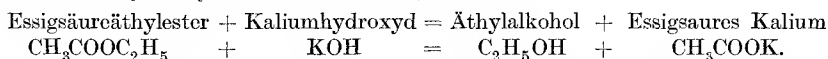
Prüfung. Mit konzentrierter Essigsäure und wasserfreiem Alkohol läßt es sich in jedem Verhältnis klar mischen. — Desgleichen löst es sich in der 1—3fachen Menge Weingeist klar auf. (Trübung würde die Anwesenheit fremder Öle anzeigen.) — Werden 3 ccm Ricinusöl in 3 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit durchschüttelt, so soll die Mischung keine braune Färbung annehmen (fremde Öle, namentlich Sesamöl).

Abgesehen von der Medizin findet das Ricinusöl in Form von Ricinusölschwefelsäure Anwendung in der Türkischrotfärberei.

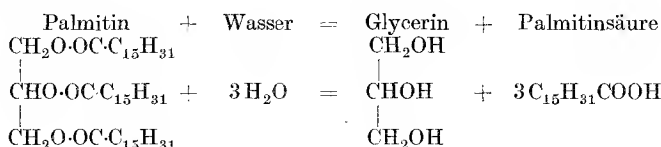
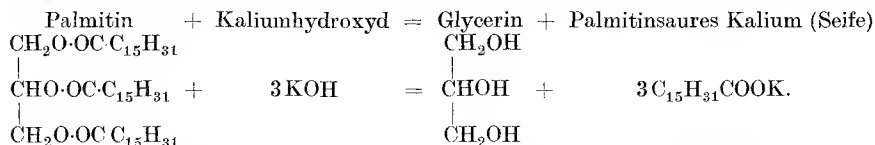
Verseifung der Fette und Öle.

Seifen und Pflaster.

Wird ein Ester mit Kali- oder Natronlauge erhitzt, so wird er zerlegt in den entsprechenden Alkohol und die Säure (die natürlich mit dem Kalium- oder Natriumhydroxyd ein Salz bildet), z. B.



Weil beim Erhitzen der Fette und Öle, die ja auch Ester sind, mit Laugen Seife erhalten wird, nennen wir die Spaltung eines Esters in einen Alkohol und Säure ganz allgemein Verseifung. Eine Verseifung eines Fettes wird nicht nur durch Kali- oder Natronlauge bewirkt, sondern auch durch andere Basen, z. B. Calciumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd, Bleioxyd und Wasser. Auch Wasser allein kann unter geeigneten Bedingungen Fett verseifen, wobei dann neben dem Glycerin die freien Fettsäuren erhalten werden.



Seifen sind die Salze der höheren Fettsäuren, und zwar sind die eigentlichen Seifen nur die Natrium- und Kaliumsalze, die Natronseifen und Kaliseifen. Diese sind in Wasser löslich, Kalk- und Magnesiaseifen sind dagegen in Wasser unlöslich. Ammoniakseifen sind sehr unbeständige Verbindungen, welche leicht zur Zerlegung neigen.

Kaliseifen sind weich und heißen deshalb Schmierseifen, Natronseifen sind hart und heißen Kernseifen.

Auch die Art der Fettsäuren ist nicht ohne Einfluß auf die Konsistenz der Seifen. Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt geben weichere Seifen als Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt, z. B. Stearinsäure. Die Ölsäure bildet weichere Seifen als die festen Fettsäuren. Ammoniakseifen sind in den sogenannten Linimenten enthalten.

Kali- und Natronseifen sind sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich. Heiß gesättigte Seifenlösungen gelatinieren beim Erkalten (Opodeldok), weil Seife in kaltem Alkohol oder Wasser sich viel weniger löst als in heißem. Versetzt man eine wäßrige Seifenlösung mit einem leicht löslichen Salz, z. B. Kochsalz, so scheidet sich die Seife unlöslich aus, sie wird „ausgesalzen“. Dabei werden durch Aussalzen mit Kochsalz die weichen Kaliseifen in harte Natronseifen umgewandelt.

Praktisch geschieht die Darstellung der Seifen in der Weise, daß man entweder Fette oder Öle, oder aber freie Fettsäuren, z. B. Ölsäure, mit wäßrigen Lösungen der ätzenden Alkalien kocht. Im Verlaufe der Verseifung entsteht eine flüssige Masse, der „Seifenleim“, welcher, wenn man Fette verwendet hatte, neben der Seife und Wasser, noch alles Glycerin, überschüssiges Alkali und sonstige Verunreinigungen enthält. Daß die Verseifung beendet ist, erkennt man daran, daß der gebildete Seifenleim in Wasser ohne Abscheidung öligler Tropfen löslich ist. Bei der Darstellung von Kaliseifen verzichtet man in der Regel auf Beseitigung des beigemengten Glycerins und des überschüssigen Alkalis. — Die Natronseifen dagegen werden von diesen Beimengungen in der Regel befreit. Zu diesem Zweck versetzt man die wäßrige Seifenlösung mit so viel Kochsalz, daß die Seife sich unlöslich abscheidet (man salzt sie aus). Sie wird von der das Glycerin und das überschüssige Alkali enthaltenden „Unterlauge“ abgehoben, mit Wasser gewaschen und in Formen (Riegel) gepreßt. So behandelte Seifen von nicht mehr als etwa 25 Proz. Wassergehalt heißen Kernseifen. Neuerdings wird die Seife von der ihr anhaftenden Lauge durch Zentrifugieren befreit. Durch allerlei Kunststücke verstehen es die Seifenfabrikanten, der Seife unbeschadet ihres äußeren Aussehens minderwertige Zusätze zu geben, z. B. Wasser (bis zu 60 Proz.), Stärke, Wasserglas, Talksteinpulver. Ferner wird sehr häufig ein Teil des Fettes durch billige Harze, z. B. Kolophonium, ersetzt. Letzteres gibt mit ätzenden Alkalien ebenfalls den Seifen ähnliche Salze, welche Harzseifen genannt werden.

Die gewöhnliche Hausseife ist in der Regel Natronseife aus Talg oder Palmfett, die Marseillerseife eine Natronseife aus Olivenöl, die kosmetischen Seifen des täglichen Lebens sind meist Natronseifen aus Kokosöl. Die medizinische Seife ist eine neutrale Natronseife aus Olivenöl und Schweineschmalz. Die gewöhnliche Schmierseife ist Kaliseife aus Leinöl oder Hanföl; sie enthält oft große Mengen von Harzseife.

Gute Seife muß vollkommen neutral sein, d. h. weder unverseiftes Fett noch freies Alkali enthalten. Ersteres erkennt man daran, daß die Seife

fettig anzufühlen ist und beim Auflösen in Wasser ölige Tropfen abscheidet. Freies Alkali wird dadurch erkannt, daß beim Betupfen der Seife mit Merkurichloridlösung ein gelber Fleck von Merkurioxyd entsteht. — Sie muß ferner in destilliertem Wasser vollkommen klar löslich sein; eine Trübung rührt, abgesehen von betrügerischen Zusätzen, in der Regel von einem Gehalt an Kalk- und Magnesiaseifen her. — Der Wassergehalt einer Seife wird durch Trocknen einer gewogenen Menge bei 105° bestimmt; mehr als 25 Proz. Wasser sind für Kernseifen unzulässig. Mineralische Zusätze ergeben sich aus der Analyse der Asche, organische, wie Stärke, werden meist schon beim Auflösen der Seife in Wasser oder Alkohol unlöslich zurückbleiben.

Nicht alle Öle lassen sich gleich gut verseifen, nur schwierig beispielsweise der Lebertran, am leichtesten das Kokosöl. Letzteres vermittelt die Verseifbarkeit sonst schwer zu verseifender Fette und wird daher solchen zugesetzt. — Ferner ist auf die Leichtigkeit der Verseifung von Einfluß die Konzentration der Laugen; dieselben dürfen weder zu dünn noch zu konzentriert sein.

In wenig Wasser lösen sich Kali- und Natronseifen klar auf. Durch viel Wasser werden sie teilweise zerlegt in freies Alkali und freie Fettsäuren. Auf diesem Umstande soll die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruhen. Das freie Alkali wirkt lösend auf die Unreinigkeiten, die freien Fettsäuren hüllen dieselben ein, so daß sie vom spülenden Wasser weggeschwemmt werden können. Durch starke Säuren werden aus allen Seifen die freien Fettsäuren ausgeschieden. Es beruhte darauf früher die Darstellung der letzteren und gegenwärtig die analytische Bestimmung der Seifen.

Sapo medicatus, medizinische Seife. Zu 120 T. im Dampfbade erwärmter Natronlauge wird unter Umrühren allmählich ein geschmolzenes Gemisch von 50 T. Olivenöl und 50 T. Schweineschmalz zugegeben und unter Umrühren eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt. Hierauf setzt man 12 T. Weingeist hinzu und erwärmt so lange weiter, bis die Masse ein ganz gleichmäßiges Aussehen annimmt. Ist dies der Fall, so fügt man unter Umrühren allmählich 200 T. destilliertes Wasser hinzu und setzt das Erwärmen fort, bis sich ein gleichmäßiger „Seifenleim“ gebildet hat, der in Wasser ohne Abscheidung fettiger Teilehen löslich ist. — Hierauf setzt man eine filtrierte Lösung von 25 T. Natriumchlorid und 3 T. kristallisierter Soda in 80 T. Wasser hinzu und erhitzt unter Umrühren so lange, bis die Seife sich unlöslich abgeschieden hat. Nach dem Erkalten hebt man dieselbe von der Unterlauge ab, wäscht sie mit geringen Mengen destillierten Wassers mehrere Male ab, preßt sie dann vorsichtig, aber scharf zwischen Leinwand und schneidet sie in kleine Stücke, welche man an einem warmen Orte trocknet.

Zu dieser Vorschrift ist folgendes zu bemerken: Der Alkoholzusatz hat den Zweck, die Verseifung zu beschleunigen, der Wasserzusatz, die Bildung des Seifenleimes zu veranlassen. Bevor man die Seife aussalzt, überzeugt man sich davon, daß auch alles Fett wirklich verseift ist (s. oben). Sollte dies nicht der Fall sein, so muß man unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge und Weingeist weiter erhitzen, bis vollständige Verseifung erreicht ist. — Das Arzneibuch läßt das Aussalzen mit einer Soda enthaltenden filtrierten Kochsalzlösung vornehmen. Der Sodazusatz hat den Zweck, bei Anwendung von gewöhnlichem Kochsalz statt des reinen Natriumchlorids die darin enthaltenen Magnesium- und Calciumverbindungen als Carbonate niederzuschlagen, um so die Bildung unlöslicher Magnesium- und Calciumseifen zu vermeiden. Die Verwendung

von gewöhnlichem Kochsalz ist in diesem Falle durchaus zulässig. — Die Verseifung muß in einem Porzellengefäß vorgenommen werden; das angewendete Wasser muß destilliertes sein.

Prüfung. Die medizinische Seife sei weiß und nicht ranzig. In Wasser und in Weingeist sei sie vollkommen löslich (Calcium- und Magnesiumseife würden ungelöst bleiben). — Die wäßrige und auch die alkoholische Lösung sollen durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle, z. B. Eisen, Kupfer) und auf Zusatz von Phenolphthaleinlösung nicht gerötet werden (freies Alkali).

Sapo kalinus, Kaliseife. 20 T. Leinöl werden im Dampfbade erwärmt und unter Umrühren mit einer Mischung von 27 T. Kalilauge und 2 T. Weingeist in der Wärme vollständig verseift.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei eine weiche, schlüpfrige, bräunlichgelbe Masse von schwachem, nicht unangenehmem Geruch (ein soleher würde auf andere Öle, z. B. Tran, schließen lassen), frei von Knöthen und Körnehen, in Alkohol und in Wasser klar löslich. (Ungelöst würden Paraffinzusätze bleiben.)

Diese Kaliseife ist stets zu dispensieren, wenn der Arzt nicht ausdrücklich *Sapo kalinus venalis* verordnet.

Sapo kalinus venalis, die Schmierseife des Handels, wird aus verschiedenen Ölen, namentlich Leinöl, Hanföl, Tran bereitet. Sie enthält in der Regel einen hohen Wassergehalt und nicht selten grobe Verfälschungen, z. B. Wasserglas, Harzseife; bisweilen ist sie durch Zusatz von Indigo grün gefärbt.

Kalkseifen und Magnesiaseifen scheiden sich als unlösliche Verbindungen beim Versetzen von Seifenlösungen mit Calcium- oder Magnesiumsalzen ab. Auf ihrer Bildung beruht die Tatsache, daß kalk- und magnesiahaltige Wässer zum Waschen von Wäsche sich wenig eignen (harte Wässer), ferner auch die Bestimmung der Härte im Wasser durch Titration mit Seifenlösung.

Pflaster.

Die Fette und Öle können auch durch Bleihydroxyd (oder Bleioxyd und Wasser) verseift werden. In diesem Falle werden sie zerlegt unter Bildung von Glycerin und der Bleisalze der betreffenden Fettsäuren. Die letzteren, d. h. die fettsauren Bleisalze, finden ihrer wertvollen Eigenschaften wegen unter dem Namen „Pflaster“ medizinische Verwendung. — Von den als *Emplastra* aufgeführten Präparaten des Arzneibuches sind jedoch nur drei im chemischen Sinne Pflaster, nämlich *Emplastrum Lithargyri*, *Emplastrum Cerussae* und *Emplastrum fuscum*, denn nur diese drei sind wirklich Bleisalze der in den Fetten oder Ölen vorkommenden Fettsäuren, alle übrigen *Emplastra* des Arzneibuches, z. B. Heftpflaster, Cantharidenpflaster, englisches Pflaster u. s. w. sind mehr oder weniger galenische Präparate.

Ihre Anwendung in der Medizin verdanken die wahren Pflaster ihren klebenden, plastischen Eigenschaften, welche sie namentlich zu Verbänden besonders geeignet erscheinen lassen, umsomehr, als sie in Wasser unlöslich sind, also von diesem nicht abgelöst werden. Die Darstellung der Pflaster geschieht praktisch in der Weise, daß die vorgeschriebenen Fette oder Öle mit der betreffenden, möglichst feingepulverten Base (Bleioxyd, Bleiweiß, Mennige) unter Zusatz von etwas Wasser (*Emplastrum fuscum* wird ohne

Wasserzusatz dargestellt), so lange gekocht werden, bis die Verseifung (Pflasterbildung) vollendet ist. Bei Anwendung von Fetten oder Ölen enthält das Pflaster neben etwas Wasser noch alles gebildete Glycerin, welches ihm durch Kneten mit Wasser (Malaxieren) entzogen werden kann. Benützt man dagegen freie Fettsäuren, wie dies z. B. bei der Bereitung des *Emplastrum adhaesivum* Ph. G. ed. I aus Ölsäure und Bleioxyd geschah, so wird natürlich Glycerin nicht gebildet.

Im allgemeinen sind die Pflaster analog der Zusammensetzung der Fette und Öle stets G e m e n g e von Bleisalzen verschiedener Säuren, namentlich Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Reines ölsaures Blei ist zu weich, reines stearinsaures Blei zu hart, weshalb die besten Pflaster stets durch Mischung mehrerer Fette erhalten werden.

Emplastrum Lithargyri oder ***Plumbi***, Bleipflaster. Gleiche Teile gemeines Olivenöl, Schweineschmalz und präparierte Bleiglätte werden unter beständigem Umrühren und bisweiligem Eingießen von warmem Wasser so lange bei schwachem Feuer gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist. Die Bleiglätte darf weder zu viel Bleicarbonat, noch Mennige enthalten, da beide auf die Pflasterbildung ziemlich ohne Einfluß sind. Das Bleipflaster besteht im wesentlichen aus wechselnden Mengen ölsaurem, stearinsaurem und palmitinsaurem Blei.

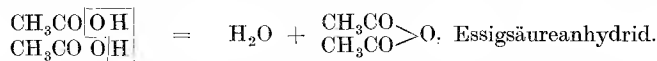
Emplastrum Cerussae, Bleiweißpflaster, wurde früher durch Kochen von Olivenöl mit Bleiweiß hergestellt. Dabei aber wirkte nur das im Bleiweiß enthaltene Bleihydroxyd verseifend, das Bleicarbonat ist auf die Pflasterbildung ohne Einfluß. — Gegenwärtig wird es durch Kochen von 12 T. Bleipflaster und einer Anreibung von 7 T. Bleiweiß mit 2 T. Olivenöl unter Zusatz kleiner Mengen Wasser bereitet. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es gewöhnliches Bleipflaster mit einem Gehalt an neutralem und basischem Bleicarbonat.

Emplastrum fuscum camphoratum, Mutterpflaster. Man erhitzt 30 T. fein gepulverte Mennige mit 60 T. gemeinem Olivenöl auf freiem Feuer unter beständigem Umrühren. Zuerst entweichen unter knatterndem Geräusch die geringen, in der Mennige enthaltenen Wassermengen. Das Gemisch nimmt nun eine immer dunkler werdende Farbe an; man setzt das Erhitzen fort, bis stechend riechende, bläuliche Dämpfe zu entweichen beginnen. Sobald dieser Punkt eintritt, nimmt man den Kessel vom Feuer. Es erfolgt dann trotz dieser Vorsicht eine stürmisch verlaufende Reaktion, und die Pflasterbildung ist vollendet. Dem noch heißen Pflaster setzt man 15 T. gelbes Wachs, schließlich eine Anreibung von 1 T. Kampher mit 1 T. Olivenöl zu.

Die bei der Bildung dieses Pflasters sich abspielenden Vorgänge sind ziemlich verwickelt und keineswegs aufgeklärt. Vor allen Dingen ist zur Pflasterbildung Wasser notwendig. Dieses wird wahrscheinlich dadurch beschafft, daß ein Teil des Glycerins in Acrolein und Wasser zerfällt, und in der Tat enthalten auch die sich entwickelnden moschusartig und stechend riechenden Dämpfe Acrolein. Ferner spielt jedenfalls auch der Sauerstoff der Mennige bei dem Vorgang eine Rolle.

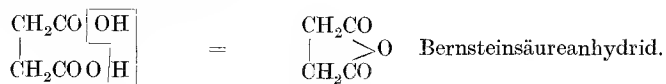
Säureanhydride.

Dieselben leiten sich von einbasischen organischen Säuren dadurch ab, daß 2 Molekeln unter Wasseraustritt sich vereinigen. Z. B.

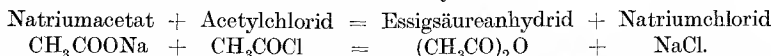


Bei zweibasischen Säuren findet die Abspaltung von Wasser aus den beiden Carboxylgruppen einer Molekel statt. Zweibasische Säuren bilden aber nur dann Anhydride, wenn die beiden Carboxylgruppen an verschiedenen C-Atomen stehen. So bildet

die Äthylidenbernsteinsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$, kein Anhydrid, wohl aber die Äthylenbernsteinsäure.



Essigsäureanhydrid, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, das wichtigste aller Säureanhydride, entsteht durch Destillation von Natriumacetat mit Acetylchlorid.



Es ist eine farblose, bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 137° siedet. In Wasser ist es unlöslich, es gibt aber in Berührung mit Wasser allmählich wieder Essigsäure. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CH}_3\text{COOH}$. Man verwechsle das Essigsäureanhydrid nicht mit der wasserfreien Essigsäure CH_3COOH !

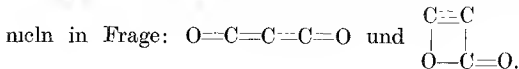
Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid lassen sich die H-Atome der Hydroxylgruppen in Alkoholen, Phenolen, Phenolsäuren etc. durch den Essigsäurerest (Acetylrest CH_3CO) ersetzen (Acetylieren).

Die zweibasische Malonsäure bildet kein gewöhnliches Anhydrid, welches die Formel $\text{CH}_2(\text{CO})_2\text{O}$ haben würde. Wohl aber kennt man eine Verbindung, welche sich von diesem nicht existierenden Anhydrid durch Austritt einer zweiten Molekel H_2O ableitet und die demnach die Formel C_3O_2 hat.

Dieser Verbindung hat man den Namen **Kohlensuboxyd** gegeben, da sie eine noch niedrigere Oxydationsstufe des Kohlenstoffs darstellt als das Kohlenoxyd, CO .

Das **Kohlensuboxyd** bildet sich durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd, P_2O_5 , auf Malonsäurediäthylester, $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Es entsteht dabei gleichzeitig Äthylen und etwas Kohlendioxyd. Das **Kohlensuboxyd** ist bei gewöhnlicher Temperatur ein stechend riechendes Gas. Durch starke Abkühlung verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 7° siedet. Es ist wenig beständig und verwandelt sich durch Polymerisation in kurzer Zeit in eine feste amorphe schwarzrote Masse, welche auch nur Kohlenstoff und Sauerstoff enthält, aber keine einheitliche Verbindung darstellt.

In Wasser löst sich das **Kohlensuboxyd** unter Bildung von Malonsäure. Die Konstitutionsformel steht noch nicht sicher fest. Es kommen die beiden folgenden Formeln in Frage:

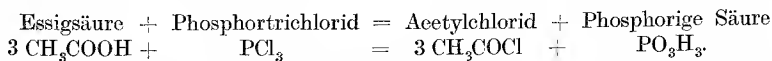


Säurechloride.

Die Hydroxylgruppe in der Carboxylgruppe der Säuren kann durch Halogene ersetzt werden. Von praktischer Wichtigkeit ist namentlich die Ersetzung der Hydroxylgruppe durch Chlor. Die so entstehenden Verbindungen heißen **Säurechloride**, z. B.



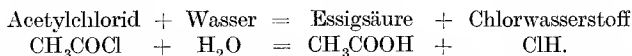
Säurechloride entstehen durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die wasserfreien Säuren.



Die Säurechloride sind ungemein reaktionsfähige Körper. Mit Alkoholen z. B. geben sie Ester, durch Einwirkung von Ammoniak entstehen aus ihnen Säureamide; durch Erhitzen mit organischen Salzen entstehen die Säureanhydride.

Acetylchlorid, CH_3COCl , entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure und bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 55° siedet.

In Wasser ist es unlöslich, in Berührung mit Wasser setzt es sich allmählich um zu Essigsäure und Chlorwasserstoff.



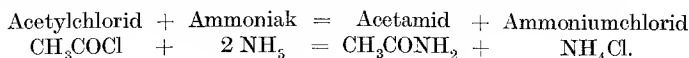
Acetylchlorid wird wie Essigsäureanhydrid vielfach zum Acetylieren (Einführung von Acetylgruppen) verwendet.

Säureamide.

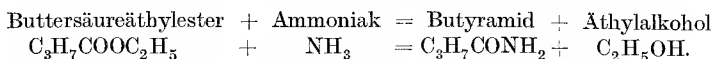
Ersetzen wir die Hydroxylgruppe in der Carboxylgruppe einer Säure durch die Gruppe $-\text{NH}_2$, die Amidogruppe, so erhalten wir ein Säureamid.

Die Säureamide entstehen:

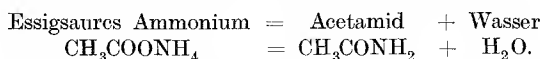
1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride.



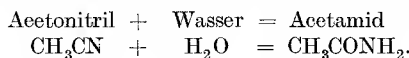
2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Ester.



3. Durch Destillation der Ammoniumsalze der Säuren.

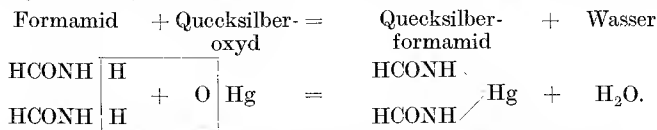


4. Durch teilweise Verseifung der Säurenitrile (s. S. 406).



Formamid, HCONH_2 , wird entweder durch Destillation von Ammoniumformiat (ameisensaurem Ammonium) oder durch Behandeln von Ameisensäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak gewonnen und bildet eine farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die bei $192-195^\circ$ unter teilweiser Zersetzung siedet. Es dient unter anderem zur Darstellung von *Chloralum formamidatum* (s. S. 340).

Quecksilberformamid, $(\text{HCONH})_2\text{Hg}$, *Hydrargyrum formamidatum*. Das Formamid hat schwach saure Eigenschaften; ein H-Atom der NH_2 -Gruppe ist durch Metall, z. B. Quecksilber, ersetzbar.

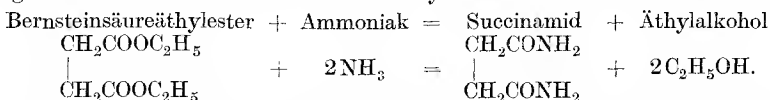


Die Verbindung ist bisher nur in wässriger Lösung erhalten worden. Man stellt dieselbe dar, indem man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd in Formamid auflöst. Die wässrige Lösung gibt mit Eiweiß keine unlösliche Verbindung, wird auch durch Natronlauge nicht zersetzt; Schwefelammonium aber fällt schwarzes Quecksilbersulfid, HgS , aus. Die Lösungen des Quecksilberformamids werden durch das Tageslicht zersetzt, müssen daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Sie finden medizinische Anwendung zu subkutanen Injektionen.

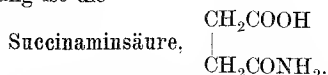
Acetamid, CH_3CONH_2 , wird durch Destillation von Ammoniumacetat gewonnen und bildet große nadelförmige Kristalle, die bei 79° schmelzen und bei 222° siedend. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verbindet sich mit Quecksilberoxyd zu wasserlöslichem Quecksilberacetamid, $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$, welches in Kristallen erhalten worden ist.

Neuronal, Diäthylbromacetamid, $(C_2H_5)_2CBrCONH_2$, kann erhalten werden durch Einwirkung von Diäthylbromacetyl bromid, $(C_2H_5)_2CBrCOBr$, auf Ammoniak. Es findet als Schlafmittel Anwendung.

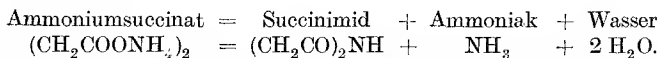
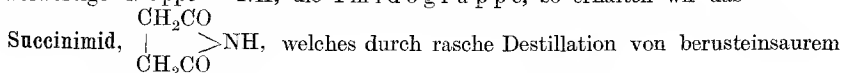
Succinamid, $(CH_2CONH_2)_2$, **Bernsteinsäureamid**, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureäthylester. Es bildet farblose Kristalle.



Von der Bernsteinsäure können wir ferner eine Verbindung ableiten, in der nur in einer der beiden Carboxylgruppen die OH-Gruppe durch NH_2 ersetzt ist. Diese Verbindung ist die



Ersetzen wir in der Bernsteinsäure die beiden OH-Gruppen zusammen durch die zweiwertige Gruppe $=NH$, die **Imidogruppe**, so erhalten wir das



Es bildet farblose, bei 287—288° schmelzende Kristalle. Die wäßrige Lösung löst frisch-gefalltes Quecksilberoxyd. Aus der Lösung kristallisiert **Succinimidquecksilber**, $(CH_2CO)_2N-Hg-N(OCCH_2)_2$, in farblosen Kristallen aus.

Nitroverbindungen.

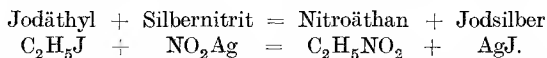
Nitroverbindungen leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ab durch Ersetzung von H-Atomen durch die einwertige Nitrogruppe NO_2 , z. B.



Isomer mit den Nitroverbindungen, also von gleicher empirischer Zusammensetzung, sind die entsprechenden Ester der salpetrigen Säure. Beide Körperklassen unterscheiden sich dadurch, daß in den Nitroderivaten der Stickstoff direkt am Kohlenstoff steht, während in den isomeren Salpetrigsäureestern die Bindung von Stickstoff und Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt wird.



Nitroverbindungen bilden sich durch Einwirkung von Silbernitrit auf Halogenalkyle.



Nitroverbindungen unterscheiden sich von den isomeren Estern der salpetrigen Säure dadurch, daß sie durch Alkalien nicht verändert werden, während alle Ester durch Alkalien in Säure und Alkohol zerlegt (verseift) werden. Nitroverbindungen lassen sich durch Reduktion in **Amine** (s. S. 397) überführen.

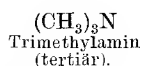
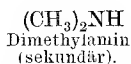
Nitromethan, CH_3NO_2 , ist eine angenehm riechende, bei 101° siedende Flüssigkeit.

Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$, ist dem vorigen sehr ähnlich. Siedepunkt 113—114°.

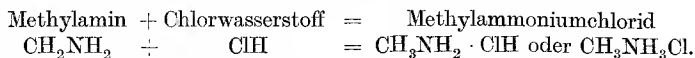
Amine oder Aminbasen und Ammoniumbasen.

Mit dem Namen **Amine** werden Verbindungen bezeichnet, welche sich vom Ammoniak, NH_3 , in der Weise ableiten, daß ein oder mehrere H-Atome

desselben durch organische Radikale ersetzt sind. — Man teilt sie ein in: primäre Amine, bei denen nur ein H-Atom durch ein Radikal ersetzt ist, die mithin die einwertige Gruppe —NH_2 , Amidogruppe oder Aminogruppe, enthalten, sekundäre Amine, bei denen zwei H-Atome durch zwei organische Radikale ersetzt sind, die daher den zweiwertigen Rest =NH , Imidogruppe oder Iminogruppe, enthalten, endlich tertiäre Amine, bei denen alle drei H-Atome durch organische Reste ersetzt sind.



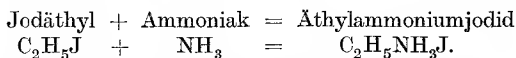
Der Charakter des Ammoniaks ist in diesen Verbindungen vollkommen gewahrt; sie besitzen wie das Ammoniak stark basische Eigenschaften, ihre wäßrigen Lösungen geben meist dieselben Reaktionen wie dieses. Ihre salzsauren Salze bilden mit Platinchlorid schwer lösliche und gut kristallisierende Doppelsalze. Dieselbe Übereinstimmung mit dem Ammoniak zeigt sich auch bei der Salzbildung. Diese geht auch bei den organischen Basen durch direkte Addition derselben an die Säuren vor sich, z. B.



Aus den Salzen werden die freien Basen, ebenso wie das Ammoniak, durch stärkere Basen, $(\text{KOH}, \text{Ba}[\text{OH}]_2)$, wieder in Freiheit gesetzt. Es unterscheiden sich jedoch die organischen Basen vom Ammoniak dadurch, daß sie brennbar sind, daß ferner ihre Salze in absolutem Alkohol meist löslich sind.

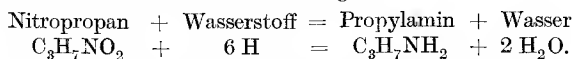
Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak, wobei sich die jodwasserstoffsäuren Salze der Amine bilden, die durch Alkalien zerlegt werden können.

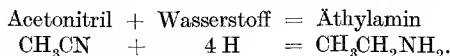


Hierbei können gleichzeitig aber auch sekundäre und tertiäre Amine entstehen, indem auf die primären Amine Jodalkyl weiter einwirkt.

2. Durch Reduktion von Nitroverbindungen:



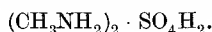
3. Aus den Säurenitrilen durch Addition von Wasserstoff.



Bestimmungsgang für Amine

Primäre Amine.

Methylamin, CH_3NH_2 , kann nach allen oben angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Es tritt ferner als Zersetzungsprodukt bei der Destillation vieler organischen Basen, z. B. Coffein, Morphin auf. Es ist ein farbloses, brennbares Gas von stark basischen Eigenschaften und ammoniakalischem Geruch, das unter 0° flüssig wird. In Wasser ist es ungemein leicht löslich, 1 Volumen Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 1050 Volumen Methylamin. — Mit Säuren bildet es wie das Ammoniak Salze, z. B.

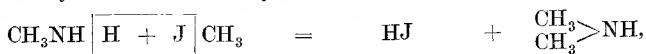


Äthylamin, $C_2H_5NH_2$, ist eine farblose, bei 19° siedende Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften wie Methylamin. Es ist eine sehr starke Base und verdrängt das Ammoniak (gleich Kaliumhydroxyd) aus seinen Verbindungen.

Sekundäre Amine.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin.

Methylamin + Jodmethyl = Jodwasserstoff + Dimethylamin



Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kann aber unterhalb $+7^\circ$ zu einer Flüssigkeit kondensiert werden.

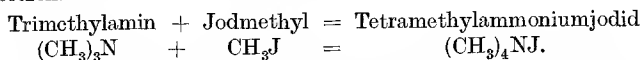
Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$, ist eine in Wasser lösliche, bei 56° siedende Flüssigkeit.

Tertiäre Amine.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$, findet sich in der Natur vielfach fertig gebildet, z. B. im Kraut von *Chenopodium Vulvaria*, in den Blüten von *Crataegus oxyacantha* und im *Secale cornutum*, ferner in der *Heringslake*. Es entsteht außerdem bei der trockenen Destillation der Knochen und ist daher ein Bestandteil des *Dippelschen Tieröles* (*Oleum animale aethereum*). Große Mengen werden als Nebenprodukt der Zuckerfabrikation durch Destillation der Melasse gewonnen. Es bildet eine bei 3° siedende, stark nach Heringslake riechende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit, welche früher unter dem unzutreffenden Namen *Propylamin* arzneiliche Verwendung fand. — *Propylamin* hat die Formel $CH_3CH_2CH_2NH_2$ und ist mit Trimethylamin isomer.

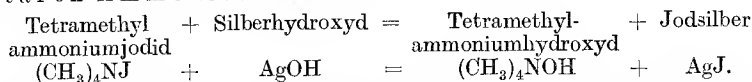
Ammoniumbasen.

Läßt man auf ein tertiäres Amin Jodalkyle einwirken, so entstehen durch direkte Addition Verbindungen, die wir in einfacher Weise vom Ammoniumjodid, NH_4J , ableiten können, nämlich dadurch, daß wir die Wasserstoffatome des Ammoniumjodids durch Alkylreste ersetzen.



Die so entstandenen Salze der sogenannten quartären Ammoniumbasen lassen sich nicht wie Ammoniumsalze durch Kalium- oder Natriumhydroxyd zerlegen.

Läßt man aber auf die Tetraalkylammoniumjodide feuchtes Silberoxyd einwirken (welches wie Silberhydroxyd wirkt), so erhält man die freien quartären Ammoniumbasen.

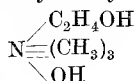


Die freien quartären Ammoniumbasen, welche dem nicht existierenden Ammoniumhydroxyd entsprechen, sind sehr starke Basen, zum Teil sogar stärkere Basen als die Alkalien, (NaOH und KOH), da sie aus ihren Salzen durch diese nicht in Freiheit gesetzt werden.

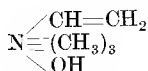
Zu den quartären Ammoniumbasen gehören einige Stoffe, die Produkte der Pflanzen und Tiere sind.

Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, zuerst in der Galle aufgefunden, später als Zersetzungsprodukt des im Tier- und Pflanzenreiche weit verbreiteten Lecithins erkannt, ist identisch mit dem sogenannten „*Amanitin*“ aus dem Fliegenschwamme (*Agaricus muscarius*). Es bildet in reinem Zustande eine farblose, nicht kristallinische, stark basische Masse, welche gut kristallisierende Salze gibt.

Cholin ist ein Trimethyl-oxyäthyl-ammoniumhydroxyd.



Neurin, $C_5H_{12}NO$, entsteht durch Wasserabspaltung aus Cholin, ferner neben Neuridin bei der Fäulnis von Fleisch. Es ist Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd.

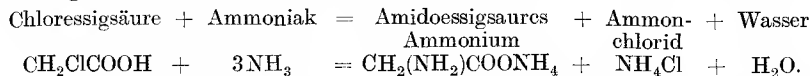


Neurin ist sehr giftig, während das Cholin ungiftig ist.

Amidosäuren.

Wie in den Kohlenwasserstoffen können auch in anderen Verbindungen Wasserstoffatome durch die Amidogruppe $-\text{NH}_2$ ersetzt werden. Ersetzen wir z. B. in der Essigsäure, CH_3COOH , ein H-Atom der CH_3 -Gruppe durch die NH_2 -Gruppe, so erhalten wir die Amidocessigsäure, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, oder $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ (nicht zu verwechseln mit dem Essigsäureamid, Acetamid, CH_3CONH_2 !).

Amidoessigsäure oder Glycocoll, Leimsüß, bildet sich als Spaltungsprodukt des tierischen Leims beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. In Verbindung mit Benzoesäure, als Benzoylglycocoll oder Hippursäure (s. S. 464) ist sie im Harn pflanzenfressender Tiere enthalten. Sie entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure:



Das Glycocoll bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle von süßlichem Geschmack.

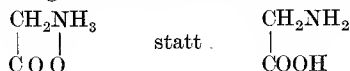
Einige Abkömmlinge des Glycocolls finden sich in der Natur, sowohl in der Tierwelt als auch in Pflanzen.

Sarkosin, Methylglycocoll, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{NHCH}_3 \\ | \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, ist Glycocoll, in dem ein H-Atom

der NH_2 -Gruppe durch die Methylgruppe ersetzt ist. Es entsteht als Spaltungsprodukt des Kreatins (s. S. 414), welches im Fleischextrakt enthalten ist, sowie aus Coffein durch Erhitzen mit Barytwasser.

Betain, Trimethylglycocoll, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{COO} \end{smallmatrix}$, leitet sich von der Amido-

essigsäure in folgender Weise ab: In der Amidoessigsäure haben wir eine basische Gruppe $-\text{NH}_2$ und die saure Carboxylgruppe $-\text{COOH}$. Zwischen diesen beiden Gruppen können wir eine Sättigung, eine innere Salzbildung annehmen, so daß wir die Formel der Amidoessigsäure auch schreiben können:



(sogenannte Betainformel). Ersetzen wir dann die 3 H-Atome am Stickstoff durch CH_3 -Gruppen, so erhalten wir das Trimethylglycocoll oder das Betain. Das Betain findet sich in reichlicher Menge in der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) und kann aus der Rübenmelasse gewonnen werden. Synthetisch wird es erhalten durch Einwirkung von Trimethylamin auf Chloressigsäure.

Weitere einbasische Amidosäuren sind das Alanin, α -Amidopropionsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, und das Leucin, α -Amidoisocaproensäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Letzteres findet sich in vielen tierischen Organen und entsteht als Spaltungsprodukt aus Casein und aus Horn.

Asparaginsäure, Amidobernsteinsäure, $\begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{smallmatrix}$, entsteht durch

Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Asparagin.

Asparagin ist ein Amid der Asparaginsäure. Es leitet sich von der Asparaginsäure ab, indem in der einen COOH-Gruppe die OH-Gruppe durch die

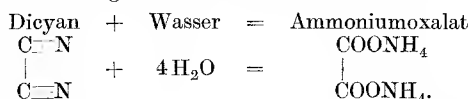
$\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
 NH_2 -Gruppe ersetzt ist: $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{CONH}_2 \end{array}$, also Amidobernsteinsäuremono-

amid oder auch Amidosuccinaminsäure (s. S. 397). Das Asparagin ist in der Pflanzenwelt sehr verbreitet, es findet sich besonders im Spargel, *Asparagus officinalis*, ferner in der Zuckerrübe, in der Althceewurzel, im Süßholz und in vielen anderen Pflanzen. (Das Asparagin ist optisch aktiv und zwar meist rechtsdrehend. Links-Asparagin findet sich ebenfalls in einigen Pflanzen.)

Cyanverbindungen.

Cyanverbindungen enthalten die einwertige Gruppe $\text{—C}\equiv\text{N}$, Isocyanverbindungen die ebenfalls einwertige Gruppe —N—C (s. S. 407).

Dicyan, C_2N_2 , Cyangas, NC—CN . Die Cyangruppe $\text{—C}\equiv\text{N}$ ist als solche in freiem Zustande nicht existenzfähig. Durch Aneinanderlagerung zweier Cyangruppen dagegen entsteht das Dicyan, $\text{N}\equiv\text{C—C}\equiv\text{N}$, welches auch als Cyangas bezeichnet wird. Man erhält das Dicyan leicht durch Erhitzen von Quecksilbercyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, welches in Quecksilber und Dicyan, $(\text{CN})_2$, zerfällt. Es ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruche mit höchst giftigen Eigenschaften. Durch einen Druck von vier Atmosphären wird es zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei -35° erstarrt. Beim Erhitzen mit Wasser geht es in Oxalsäure über.



Dicyan ist das Nitril der Oxalsäure (s. S. 406).

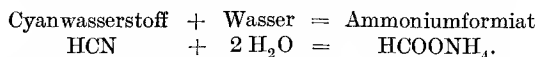
Cyanwasserstoff, $\text{H—C}\equiv\text{N}$, Cyanwasserstoffsäure, *Acidum hydrocyanicum*, Blausäure. Der Cyanwasserstoff entsteht als Spaltungsprodukt aus manchen in Pflanzen vorkommenden Verbindungen, besonders aus dem Amygdalin, einem Glycosid, welches in den bitteren Mandeln enthalten ist (vgl. S. 460).

Das durch Destillation von gepulverten, durch Pressen vom Öl befreiten bitteren Mandeln mit Alkohol und Wasser gewonnene Bittermandelwasser enthält 0,1 Proz. Cyanwasserstoff (Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse).

Eine wäßrige Lösung der Blausäure wird erhalten durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure. Wasserfreie Blausäure erhält man durch Destillation einer wäßrigen Blausäurelösung mit Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd.

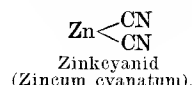
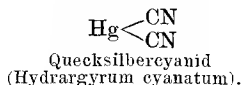
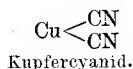
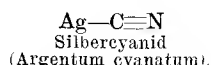
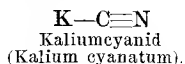
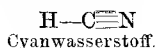
Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruche nach bitteren Mandeln, welche furchtbar giftige Eigenschaften besitzt. (Gegenmittel: frische Luft, Übergießen des Kopfes mit kaltem Wasser und innerlich Chlorwasser,

im Notfalle Chlorkalk.) Der Siedepunkt des wasserfreien Cyanwasserstoffs liegt bei $26,5^{\circ}$, bei -15° erstarrt er kristallinisch. Wäßrige Lösungen zersetzen sich leicht unter Bildung von Ameisensaurem Ammonium.

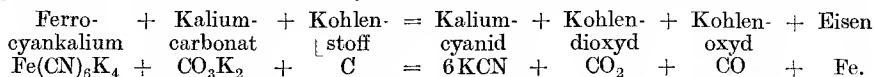


Der Cyanwasserstoff ist das Nitril der Ameisensäure.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eine einbasische Säure. Ihre Salze heißen Cyanide. Sie entstehen durch Ersetzung des Wasserstoffes der Säure durch Metall.



Kaliumcyanid, KCN, Cyankalium. In reinem Zustande wird es durch Einleiten von Blausäure in alkoholische Kaliumhydroxydlösung erhalten; technisch stellt man es durch Glühen eines Gemenges von trockenem, gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) mit Pottasche und Kohle dar.



Man entfernt das abgeschiedene, feinverteilte Eisen durch Filtration des geschmolzenen Flusses durch porösen Ton.

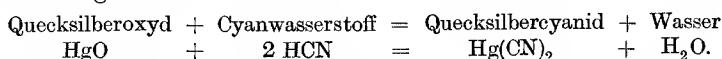
Das Kaliumcyanid ist in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich. Schon durch die Kohlensäure der Luft wird es unter Abscheidung von Blausäure zersetzt, besitzt daher stets deren eigentümlichen Geruch. In Bezug auf Giftigkeit ist es der Blausäure etwa gleich.

In der Technik dient es namentlich zu galvanischen Operationen. Es wird ferner als Reduktionsmittel benützt, da es beim Schmelzen mit den Oxyden der Schwermetalle diesen Sauerstoff entzieht, wobei es selbst in cyansaures Kalium übergeht. Große Mengen von Cyankalium (auch Cyannatrium) werden zur Gewinnung von Gold aus goldarmen Erzen verwendet (s. S. 229).

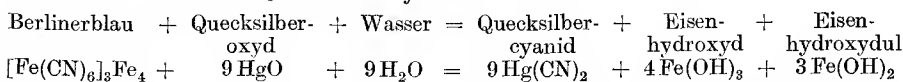
Silbercyanid, AgCN, Cyansilber, wird aus Silbersalzlösungen durch Zusatz berechneter Mengen von Kaliumcyanid gefällt. Es ist ein weißer, käsiger, dem Chlorsilber sehr ähnlicher Niederschlag, wie dieses in Salpetersäure unlöslich, dagegen in Ammoniak und in einem Überschuß von Kaliumcyanid leicht löslich, indem es mit letzterem das lösliche Doppelsalz AgCN.KCN bildet. Bei der Darstellung des Silbercyanides ist also ein Überschuß von Kaliumcyanid zu vermeiden. Vom Silberchlorid unterscheidet es sich dadurch, daß es beim Glühen in metallisches Silber und flüchtiges Cyangas zerfällt, während Silberchlorid unzersetzt schmilzt.

Merkuricyanid, Hg(CN)₂, *Hydrargyrum cyanatum*, Cyanquecksilber. Zur Darstellung schüttelt man mäßig konzentrierte wäßrige Blausäure mit so viel gelbem Merkurioxyd, daß der Geruch nach Blausäure vollkommen verschwindet. Hierauf setzt man, um eine Verunreinigung mit

basischem Salze zu vermeiden, so viel Blausäure zu, daß die Flüssigkeit wieder deutlich danach riecht. Die filtrierte Lösung wird durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht.



Auch durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser erhält man Quecksilbercyanid.



Man erhält das Salz in großen durchsichtigen, säulenförmigen Kristallen. 1 T. ist in etwa 13 T. kaltem, 3 T. siedendem Wasser und auch in 12 T. Alkohol löslich, in Äther ist es schwer löslich. Beim Erhitzen mit Jod wird es in rotes Merkurijodid verwandelt.

Prüfung. Die wäßrige Lösung 1 = 20 soll neutral sein (Unterschied vom Sublimat) und mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert auf Zusatz von Silbernitrat keinen Niederschlag geben. Ein solcher würde auf Gegenwart von Merkurichlorid schließen lassen. — Beim Erhitzen im Probierröhre soll es vollkommen flüchtig sein.

Merkurioxycyanid, $\text{Hg(CN)}_2 \cdot \text{HgO}$, *Hydrargyrum oxycyanatum*, wird erhalten durch Sättigen wäßriger Blausäure mit einem Überschuß von gelbem Quecksilberoxyd und Eindampfen der wäßrigen Lösung zur Kristallisation. Mikrokristallinisches, gelblichweißes Pulver von schwach alkalischer Reaktion, dem vorigen ähnlich.

Cyanverbindungen des Eisens.

Ferrocyanid, Fe(CN)_2 , entsteht durch Fällern einer Ferrosalzlösung mit Kaliumcyanid.

Ferricyanid, Fe(CN)_3 , entsteht in gleicher Weise durch Fällern einer Ferrisalzlösung mit Kaliumcyanid.

In reinem Zustande sind diese Verbindungen noch nicht isoliert worden.

Beide Eisencyanide lösen sich in einem Überschuß von Kaliumcyanid auf; aus den Lösungen kristallisieren die sogenannten Blutlaugensalze:

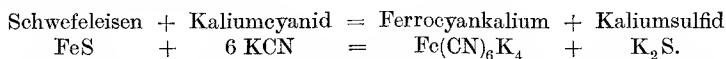
$\text{Fe(CN)}_2 + 4 \text{KCN} = \text{Fe(CN)}_6\text{K}_4$, gelbes Blutlaugensalz oder Ferrocyanalkium.

$\text{Fe(CN)}_3 + 3 \text{KCN} = \text{Fe(CN)}_6\text{K}_3$, rotes Blutlaugensalz oder Ferricyanalkium.

Die Blutlaugensalze können nicht als einfache Doppelsalze des Ferrocyanides bzw. des Ferricyanides mit Kaliumcyanid angesehen werden, denn es ist in ihnen ohne Zerstörung der Molekel weder das Eisen noch die Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen, sie müssen vielmehr als Salze eigentümlicher Säuren, der Ferrocyanwasserstoffsäure, $\text{Fe(CN)}_6\text{H}_4$, bzw. der Ferricyanwasserstoffsäure, $\text{Fe(CN)}_6\text{H}_3$, aufgefaßt werden.

Ferrocyanalkium, $\text{Fe(CN)}_6\text{K}_4$, *Kalium ferrocyanatum*, Kalium-

ferrocyanid, gelbes Blutlaugensalz, wurde früher durch Glühen verkohlter, stickstoffhaltiger, tierischer Substanzen (Blut, Hörner, Hufe, Lederabfälle) mit Pottasche und Eisen gewonnen. Hierbei verbinden sich zunächst der Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Substanzen mit dem Kalium der Pottasche zu Kaliumcyanid, der Schwefel der organischen Substanzen gibt mit dem Eisen Schwefeleisen. Wird nun die Masse mit Wasser ausgelaugt, so setzen sich Kaliumcyanid und Schwefeleisen zu Ferrocyankalium und Schwefelkalium um:



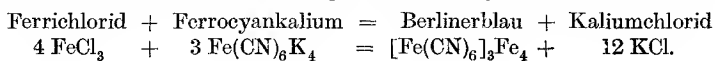
Gegenwärtig wird das Ferrocyankalium aus den verbrauchten Gasreinigungsmassen der Leuchtgasfabrikation dargestellt. In diesen sind die Cyanverbindungen als Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure, $\text{Fe(CN)}_6\text{H}_4$, enthalten. Durch Behandeln der Massen mit Atzkalk werden diese Salze in Ferrocyanalcalium übergeführt, welches durch Kaliumcarbonat in unlösliches Calciumcarbonat und lösliches Ferrocyankalium umgewandelt wird.

Das gelbe Blutlaugensalz kristallisiert aus seiner wäßrigen Lösung mit 3 Molekeln H_2O in Form großer gelber, quadratischer Prismen, welche in der 3—4fachen Menge Wasser löslich sind. Bei 100° verlieren die Kristalle alles Wasser und zerfallen in ein weißes Pulver. Wird das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht die Hälfte des Cyans als Cyanwasserstoff oder Blausäure (Darstellungsmethode der Blausäure). Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Kohlenoxyd, Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, Ferrosulfat und Ferrisulfat. — Versetzt man eine konzentrierte wäßrige Lösung mit starker Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure, so scheidet sich die freie Ferrocyanwasserstoffsäure als weißes, an der Luft bald blau werdendes Pulver aus. — Schüttelt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Ferrocyankalium mit Äther, so scheidet sich eine kristallinische Verbindung von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Äther aus.

Ebenso wie durch Kalium können die H-Atome der Ferrocyanwasserstoffsäure auch durch andere Metalle vertreten werden. Man erhält die verschiedenen Salze durch Umsetzung des Ferrocyankaliums mit den betreffenden Metallsalzen; beispielsweise das Ferrocyan Silber, $\text{Fe(CN)}_6\text{Ag}_4$, aus Ferrocyankalium und Silbernitrat als weißen Niederschlag, das Ferrocyan kupfer, $\text{Fe(CN)}_6\text{Cu}_2$, aus Ferrocyankalium und Cuprisulfat als rotbraunen Niederschlag (empfindliche Kupferreaktion!), das Ferrocyan zink, $\text{Fe(CN)}_6\text{Zn}_2$, aus Ferrocyankalium und Zinksulfat als weißen Niederschlag, der früher als *Zincum ferrocyanatum* officinell war.

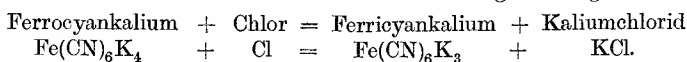
Ersetzen wir in der Ferrocyanwasserstoffsäure die H-Atome durch dreiwertige Eisenatome (Ferriatome), so erhalten wir das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure oder das

Berlinerblau, $[\text{Fe(CN)}_6]_3\text{Fe}_4$. Es entsteht, wenn man eine Lösung eines Ferrisalzes mit einer Lösung von Ferrocyankalium versetzt.



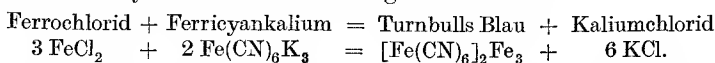
Die Bildung des Berlinerblaus ist als charakteristische Reaktion für Ferriverbindungen von Wichtigkeit. Auch zum Nachweis von Cyanwasserstoff wird die „Berlinerblaureaktion“ stets angewandt. Das Berlinerblau ist unlöslich in Säuren, wird aber leicht von ätzenden Alkalien, z. B. Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Calciumhydroxyd zerlegt unter Abscheidung von unlöslichem Ferrihydroxyd und Bildung von löslichen Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Ferricyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, *Kalium ferricyanatum*, Kaliumferricyanid, rotes Blutlaugensalz, entsteht durch Einleiten von Chlor (oder Brom) in eine Lösung von Ferrocyankalium, bis ein Tropfen derselben mit einem Ferrisalz keine blaue Färbung mehr gibt.



Aus der Lösung kristallisiert das rote Blutlaugensalz in Form roter Prismen. Aus einer konzentrierten Lösung wird durch Salzsäure die sehr leicht zersetzliche Ferricyanwasserstoffsäure, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$, abgeschieden.

Das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure ist dem Berlinerblau äußerlich sehr ähnlich, es führt den Namen „Turnbells Blau“ und entsteht, wenn eine Lösung eines Ferrosalzes mit einer Lösung von Ferricyankalium zusammengebracht wird.



Das rote Blutlaugensalz ist ein Reagens auf Ferroverbindungen. Nur mit diesen erzeugt es das Turnbells Blau; mit Ferriverbindungen gibt es nur eine bräunliche Färbung.

Nitroprussidnatrium, $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Erwärmt man Ferrocyankalium gelinde mit der vierfachen Menge etwa 30procentiger Salpetersäure, so entsteht unter Entweichen von Cyan, Cyanwasserstoff, Stickstoff, Stickoxyd und Kohlendioxyd eine Lösung von Nitroprussidwasserstoffsäure, $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{H}_2$, die man nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Kaliumnitrat trennt und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Durch Eindampfen zur Kristallisation erhält man das Nitroprussidnatrium in dunkelroten Kristallen, die in Wasser leicht löslich sind. Eine Lösung von Nitroprussidnatrium wird durch lösliche Sulfide, z. B. Natriumsulfid, violett gefärbt. Mit Aceton enthaltenden Flüssigkeiten gibt es bei Gegenwart von Alkalien (KOH) eine rotbraune Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure in Purpur-Violett übergeht. (Nachweis von Aceton s. S. 342.)

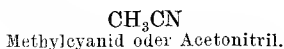
Reaktionen der Cyanwasserstoffsäure.

Die Blausäure gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silbercyanid, AgCN , der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak dagegen löslich ist. Silbercyanid zersetzt sich beim Erhitzen in Cyan, welches mit purpurvioletter Flamme verbrennt, und in metallisches Silber, welches zurückbleibt. (Unterschied von dem sehr ähnlichen Silberchlorid AgCl , welches unzersetzt schmilzt.) — Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit

etwas Natronlauge, dann mit einigen Tropfen Eisenoxydulsalzlösung (Ferrum sulfuricum) und ein wenig Eisenoxydsalzlösung (Liquor Ferri sesquichlorati) und säuert nun mit Salzsäure an, so entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau. — Dampft man eine neutrale (eventuell mit Ammoniak übersättigte) blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade zur Trockne, so gibt der filtrierte wäßrige Auszug des Rückstandes nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit einem Tropfen Eisenchlorid (Liquor Ferri sesquichlorati) eine intensiv rote Färbung, welche auf der Bildung von Rhodaneisen, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, beruht.

Alkyleyanide (Säurenitrile).

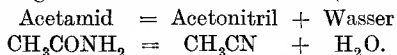
Ersetzen wir in einem Kohlenwasserstoff ein H-Atom durch die Gruppe $-\text{C}\equiv\text{N}$, die Cyangruppe oder Nitrilgruppe oder das H-Atom des Cyanwasserstoffs durch ein Alkoholradikal, so erhalten wir die Ester des Cyanwasserstoffs, die Alkyleyanide. Wir bezeichnen diese auch als Säurenitrile, weil diese Verbindungen als Carbonsäuren aufgefaßt werden können, bei denen in der Carboxylgruppe $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ das O-Atom und die OH-Gruppe zusammen durch ein dreiwertiges N-Atom ersetzt sind und weil sie leicht in Säuren verwandelt werden können.



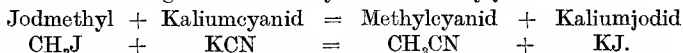
Das Methyleyanid ist das Nitril der Essigsäure, weil es sich in diese verwandeln läßt, deshalb wird es auch als Acetonitril bezeichnet. So ist Äthyleyanid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, Propionitril, weil es in Propionsäure verwandelt werden kann.

Die Säurenitrile bilden sich:

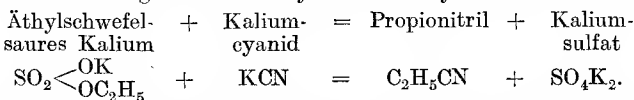
1. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (z. B. P_2O_5) auf Säureamide.



2. Durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Alkyljodide.



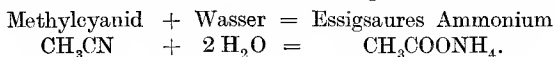
3. Durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf alkylschwefelsaure Salze.



Der Cyanwasserstoff selbst ist auch ein Säurenitril, weil er sich in eine Säure, und zwar in Ameisensäure, HCOOH , verwandeln läßt. Es kann deshalb auch als Formonitril bezeichnet werden.

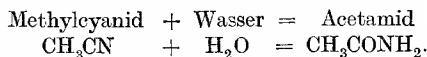
Die Alkyleyanide sind im Gegensatz zum Cyanwasserstoff nicht giftig. Sie sind meist angenehm riechende Flüssigkeiten.

Alle Cyanide gehen beim Kochen mit Wasser (am besten unter Zusatz von Salzsäure oder Alkali) in Säuren über, indem die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird, — Verseifung der Nitrile, z. B.:



Hat man Salzsäure angewandt, so erhält man natürlich freie Essigsäure und Ammoniumchlorid, bei Gegenwart von Natriumhydroxyd entsteht Natriumacetat und Ammoniak.

In manchen Fällen kann man die Verseifung auch so leiten, daß das Cyanid zuerst nur 1 Molekel H_2O aufnimmt. Dann entstehen Säureamide.



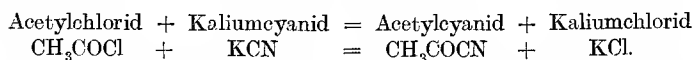
Acetonitril, CH_3CN , wird durch Destillation von Acetamid mit Phosphorsäureanhydrid erhalten und ist eine angenehm riechende, bei 82° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser gibt es Ammoniumacetat.

Säurecyanide.

Auch die Hydroxylgruppe in der Carboxylgruppe einer Säure läßt sich durch die Cyangruppe, $-\text{C}\equiv\text{N}$, ersetzen. Die so erhaltenen Verbindungen heißen Säurecyanide (vergl. Säurechloride).



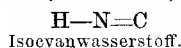
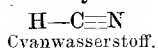
Man erhält die Säurecyanide durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Säurechloride.



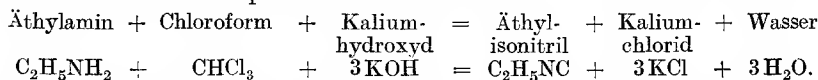
Wie jede $-\text{CN}$ -Gruppe, so läßt sich auch die CN -Gruppe der Säurecyanide in eine Carboxylgruppe überführen (vergl. Säurenitrile). So gibt das Acetylcyanid bei der Verseifung die Säure von der Formel CH_3COCOOH , Brenztraubensäure oder Acetylameisensäure. Das Acetylcyanid ist das Nitril der Brenztraubensäure.

Isonitrile.

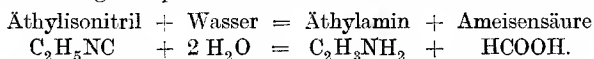
Isomer mit den Säurenitrilen sind die Isonitrile oder Carbylamine, welche als Ester des Isocyanwasserstoffes, $\text{H}-\text{N}=\text{C}$, aufzufassen sind *).



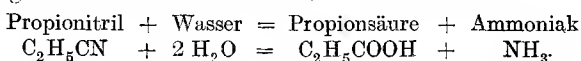
Isonitrile entstehen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf ein Gemisch von Chloroform mit einem primären Amin.



Die Isonitrile sind farblose Flüssigkeiten von widerlichem Geruch. Durch Verseifung werden sie zerlegt in primäre Amine und Ameisensäure

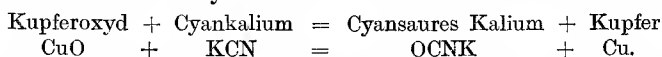


Hierdurch unterscheiden sich die Isonitrile von den Nitrilen. Letztere geben bei der Verseifung Ammoniak und eine Carbonsäure.



Sauerstoffverbindungen des Cyans.

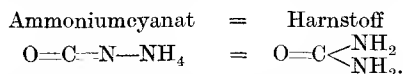
Cyansäure, $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ (eigentlich Isocyansäure). Schmilzt man Cyankalium mit einem Metalloxyd, so wird dieses zu Metall reduziert und das Cyankalium zu cyansaurem Kalium oxydiert.



Die freie Cyansäure ist nur unter 0° beständig. Sie ist eine leicht bewegliche, sehr stechend riechende Flüssigkeit. Ihre wäßrige Lösung zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Kohlendioxyd und Ammoniak: $\text{OCNH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3$.

*) In den Isonitrilen nimmt man den Kohlenstoff als zweiwertig an (wie im Kohlenoxyd).

A m m o n i u m c y a n a t, $\text{OCN}(\text{NH}_4)$, ist von Wichtigkeit, weil es sich beim Eindampfen seiner Lösung durch molekulare Umlagerung in **H a r n s t o f f** verwandelt (erste synthetische Darstellung einer organischen Verbindung, *Wöhler* 1828, vgl. S. 412).



Die Cyansäure polymerisiert sich leicht zu Cyanursäure, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$, welche farblose, in Wasser schwer lösliche Kristalle bildet. Sie entsteht beim Erhitzen von Harnstoff (s. S. 412).

Die eigentliche Cyansäure, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{OH}$, ist nicht bekannt.

Knallsäure, $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$, **C a r b y l o x i m**, ist das Oxim des Kohlenoxyds*). Die freie Knallsäure ist der Blausäure sehr ähnlich und ebenso giftig wie diese.

Von den Salzen ist das Quecksilbersalz, Knallquecksilber, $(\text{CNO})_2\text{Hg}$, das wichtigste. Das Knallquecksilber entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf eine Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure (also Merkurinitrat). Es bildet glänzende weiße Nadeln. Beim Erhitzen, durch Stoß oder Schlag explodiert es. Es findet Verwendung zur Herstellung von Zündhütchen und Zündkapseln für die Sprengtechnik.

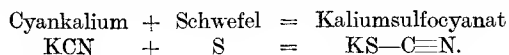
Das Silbersalz der Knallsäure, Knallsilber, CNOAg , explodiert noch heftiger als das Knallquecksilber.

Schwefelverbindungen des Cyans. Rhodanverbindungen.

Die **T h i o c y a n v e r b i n d u n g e n** oder **R h o d a n v e r b i n d u n g e n** leiten sich teils von der normalen Thiocyansäure, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{SH}$, teils von der Isothiocyansäure, $\text{S}=\text{C}=\text{NH}$, ab. Die Salze, welche als Rhodansalze bezeichnet werden, leiten sich ab von der normalen Thiocyansäure, Sulfocyansäure oder

Rhodanwasserstoffsäure, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{SH}$. Die freie Säure wird durch Destillation ihres Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten und bildet eine stechend riechende, bei -12° erstarrende Flüssigkeit. Die Säure selbst sowie ihre löslichen Salze färben Eisenoxysalzlösungen intensiv rot.

Rhodankalium, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{SK}$, *Kalium sulfocyanatum* oder *rhodanatum* entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf Cyankalium.

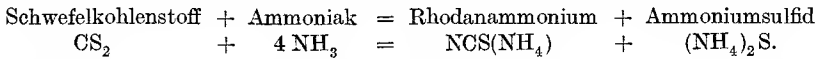


Dargestellt wird es im großen durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Schwefel. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert und mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert das Salz in langen, farblosen, leicht zerfließlichen Prismen. Es dient als Reagens auf Eisenoxysalze.

Rhodanammonium, NCSNH_4 , *Ammonium rhodanatum*, entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium (Nach-

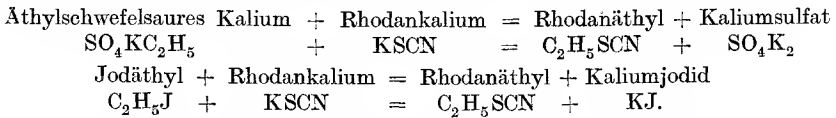
*) Der Kohlenstoff wird in dieser Verbindung wie in den Isonitrilen und im Kohlenoxyd als zweiwertig angenommen.

weis der Blausäure). Technisch wird es dargestellt durch Einleiten von wasserfreiem Ammoniak in ein Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff.



Es kristallisiert in farblosen großen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 170° geht es in den isomeren Thioharnstoff über.

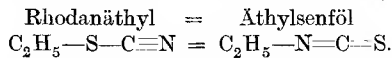
Die Ester der normalen Thiocycansäure entstehen beim Destillieren der alkylschwefelsauren Alkalisalze mit Rhodankalium oder durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Rhodankalium.



Sie werden Rhodanester genannt und sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von lauchartigem Geruch.

Isothiocycansäure, $\text{S}=\text{C}=\text{NH}$, ist in freiem Zustande unbekannt; auch sich von ihr ableitende Salze sind nicht mit Sicherheit bekannt. Dagegen besitzen die Ester der Isothiocycansäure praktische Wichtigkeit. Nach ihrem wichtigsten Repräsentanten, dem Isothiocycansäureallyl-ester oder Allylsenföl, werden sie Senföle genannt.

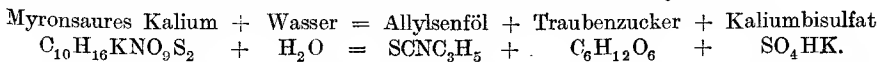
Die Senföle entstehen aus den normalen Rhodanestern durch molekulare Umlagerung beim Erhitzen.



Die Senföle sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Sie können ohne Zersetzung destilliert werden.

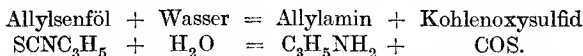
Butylsenföl, $\text{SCN} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ oder $\text{SCN}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, Isobutylsenföl, ist in dem ätherischen Öle von *Cochlearia officinalis* und im *Spiritus cochleariae* enthalten. Auch künstlich ist es dargestellt worden.

Allylsenföl, $\text{SCN} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, **Oleum Sinapis**, ist das wichtigste der Senföle. Es ist im schwarzen Senfsamen (von *Sinapis nigra*) in Form einer glycosidartigen Verbindung, des myronsauren Kaliums (Sinigrin), enthalten. Gleichzeitig kommt im Senfsamen ein Ferment, das Myrosin, vor. In trockenem Zustande bleiben beide Körper ohne Einwirkung aufeinander. Bei Gegenwart von Wasser aber spaltet das Myrosin das myronsaure Kalium in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl.

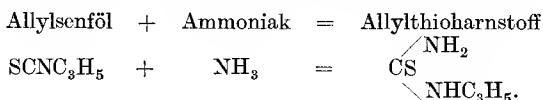


Zur Darstellung werden die gequetschten Samen des schwarzen Senfes mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt und dieser nach etwa 12stündigem Stehen der Destillation unterworfen. Das Senföl, welches spezifisch schwerer als Wasser ist, wird durch einen Scheidetrichter von diesem getrennt, mit Calciumchlorid entwässert und

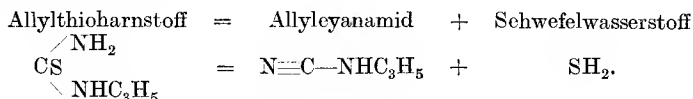
nochmals rektifiziert. Es ist ein gelbliches, sehr scharf riechendes Öl, vom spezifischen Gewicht 1,018—1,025. — Wird es der fraktionierten Destillation unterworfen, so sollen die zuerst übergehenden Anteile das angegebene spezifische Gewicht besitzen, auch soll es zwischen 148 und 152° sieden, andernfalls liegen Zusätze von Alkohol oder Schwefelkohlenstoff vor. — Wird unter guter Abkühlung reine Schwefelsäure dem Allylsenfö! allmählich und unter Umschütteln zugesetzt, so entwickelt sich Kohlenoxysulfid, COS, und es hinterbleibt eine hellgelbe klare Mischung, welche allmählich zähflüssig, bisweilen kristallinisch wird. Dieser Rückstand enthält schwefelsaures Allylamin.



Dampft man Senfö! mit Alkohol und Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade ein, so scheiden sich Kristalle von Thiosinamin = Allylthioharnstoff ab.



Durch ammoniakalische Silberlösung wird das Thiosinamin unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Allylcyanamid, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NHC}_3\text{H}_5$, zerlegt.



Man macht von dieser Reaktion bei der Bestimmung des Senföls Gebrauch (s. M a ß a n a l y s e).

Prüfung. Eine Mischung von Senfö! mit der fünffachen Raummenge Alkohol soll durch Eisenchloridlösung nicht verändert werden. (Rot- oder Violettfärbung würde Phenole anzeigen.)

Künstliches Senfö!, aus Rhodanallyl dargestellt, darf nicht verwendet werden, obgleich es sich, falls es völlig rein ist, von dem natürlichen Öl nicht unterscheiden läßt.

In der Hantierung mit Senfö! ist die größte Vorsicht am Platze, da dieser Körper außerordentlich reizend auf die Schleimhäute wirkt. Senföldämpfe sind namentlich für die Lungen außerordentlich schädlich.

Derivate der Kohlensäure.

Die Salze der Kohlensäure, die Carbonate, sind schon im anorganischen Teil besprochen worden. Außer den Salzen leiten sich aber von der Kohlensäure eine ganze Reihe von Verbindungen ab, und zwar eine viel größere Reihe von Verbindungen als von anderen organischen Säuren.

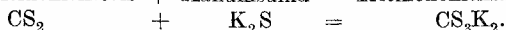
In der frei nicht beständigen Kohlensäure, CO_2 oder $\text{O}=\text{C}<\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$, sind die Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzbar. Wir erhalten so verschiedene Thio- oder Sulfokohlensäuren, die in freiem Zustande nicht beständig sind, wohl aber in Salzen und Estern. Hierher gehören z. B.:

Xanthogensaures Kalium, $\begin{array}{c} \diagup \text{SK} \\ \text{CS} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, welches entsteht, wenn man eine

Lösung von 10 T. festem Ätzkali in 30 T. Alkohol mit 15 T. Schwefelkohlenstoff mischt. Es bildet gelbe Kristalle von durchdringendem Geruch.

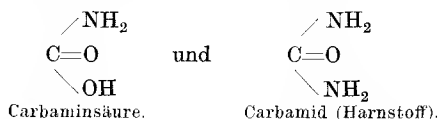
Trithiokohlensaures Kalium, CS_3K_2 , bildet sich durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung von Kaliumsulfid.

Schwefelkohlenstoff + Kaliumsulfid = Trithiokohlensaures Kalium



Es bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Verwendung findet es zur Vertilgung der Reblaus.

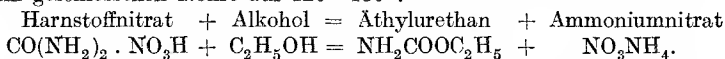
Größeres Interesse bieten uns die Amidoderivate der Kohlensäure und ihre Abkömmlinge. Als zweibasische Säure bildet die Kohlensäure ein saures und ein neutrales Amid.



Carbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Dagegen kennt man sowohl Salze als auch Ester, welche sich von ihr ableiten. Das wichtigste Salz dieser Säure, das carbaminsaure Ammonium, $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, ist ein wesentlicher Bestandteil des käuflichen Ammoniumcarbonates. Es entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlendioxyd mit gasförmigem Ammoniak und bildet weiße, leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfallende Massen.

Die Ester der Carbaminsäure werden Urethane genannt.

Äthylurethan, $\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, *Urethanum*, Urethan, Carbaminsäureäthylester, wird erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit Äthylalkohol im geschlossenen Rohre auf $120\text{--}130^\circ$:



Es bildet farblose Kristalle, die bei $47\text{--}50^\circ$ schmelzen, zwischen $170\text{--}180^\circ$ ohne Zersetzung sieden und sehr leicht in Wasser und in Weingeist löslich sind. Es findet Anwendung als Schlafmittel.

Hedonal ist der Carbaminsäureester des Methylpropylcarbinols, $\text{NH}_2\text{COOCH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$. Es findet wie Äthylurethan als Schlafmittel Anwendung.

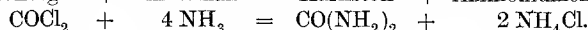
Harnstoff, Carbamid, $\begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, *Urea*, ist ein Produkt des tierischen Stoffwechsels und im Harn fast aller Tiere, namentlich der fleischfressenden Säugetiere, enthalten. Er ist außerdem gefunden worden im Blut, in der Glasflüssigkeit des Auges, im Schweiße und in anderen tierischen Sekreten und Exkreten. Die durch den Harn gesunder Menschen während 24 Stunden ausgeschiedene Harnstoffmenge beträgt durchschnittlich etwa

20—30 g. Besonders reich an Harnstoff ist der Urin der Hunde; derselbe erstarrt auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure meist augenblicklich zu einem Kristallmagma von salpetersaurem Harnstoff.

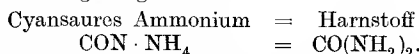
Der Harnstoff hat Anspruch auf den Namen eines klassischen Körpers. Er war die erste organische Verbindung, welche — von *Wöhler* 1828 — aus anorganischen Materialien dargestellt wurde.

Bildungsweisen.

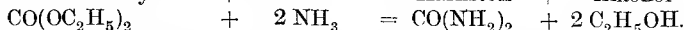
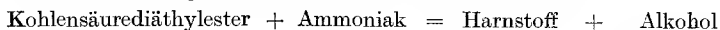
1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen (Kohlenoxychlorid, COCl_2)



2. Durch Erhitzen von cyansaurem Ammonium in wäßriger Lösung (*Wöhler* 1828). — Es findet molekulare Umlagerung statt.



3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester.

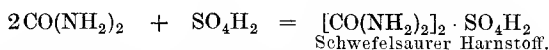
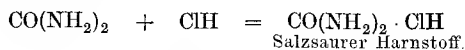


Darstellung. 1. Aus Harn. Man konzentriert Harn (der in der Nacht gelassene ist am reichsten) bis zur Sirupkonsistenz und setzt Oxalsäure hinzu. Der gebildete, schwerlösliche oxalsure Harnstoff wird zur Reinigung wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert. Das reine Salz wird in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat erhitzt; das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung kristallisiert der Harnstoff heraus.

2. Synthetisch. Man schmilzt 8 T. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 T. Pottasche zusammen und trägt allmählich 15 T. Mennige ein. Die Schmelze enthält neben metallischem Blei cyansaures Kalium. Sie wird mit Wasser ausgezogen, und die Lösung unter Zusatz von 8 T. Ammoniumsulfat zur Trockne verdampft. Es setzen sich Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat zu Kaliumsulfat und Ammoniumcyanat um. Aus letzterem entsteht beim Eindampfen der wäßrigen Lösung durch molekulare Umlagerung Harnstoff (s. oben). Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, aus der alkoholischen Lösung kristallisiert beim Verdunsten der Harnstoff aus.

Der Harnstoff bildet farblose Prismen von salzigem, kühlendem Geschmack. Er ist in Wasser und Alkohol leicht, nicht aber in Äther löslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Er schmilzt bei 132° und geht beim weiteren Erhitzen in Biuret, $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$, und Cyanursäure, $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3$, über. Die Lösung der auf etwa 160° erhitzten Schmelze in Wasser gibt auf Zusatz von Kalilauge und Kupfersulfat eine violette Färbung, die sogenannte **Biuretreaktion**.

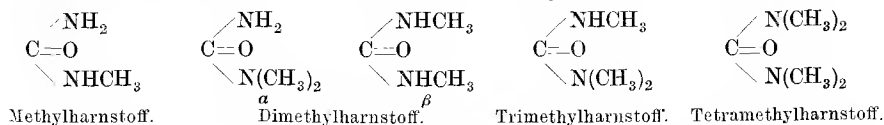
Seinen chemischen Eigenschaften nach ist der Harnstoff eine einsäurige Base, und zwar liefert er wie das Ammoniak Salze durch direkte Addition zu den Säuren, z. B.



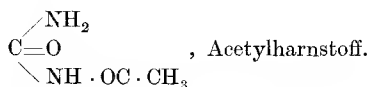
Durch Schwerlöslichkeit sind charakterisiert der salpetersaure Harnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NO}_3\text{H}$, und der oxalsure Harnstoff, $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Außerdem gibt er auch mit gewissen Metallsalzen schön kristallisierende Verbindungen, z. B. mit Kochsalz die Verbindung **Harnstoff-Chlor-natrium**, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

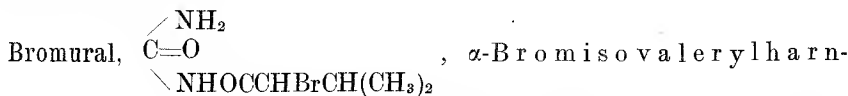
Die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe des Harnstoffs sind durch Alkylradikale ersetzbar. Wir erhalten so die **Alkylharnstoffe**, z. B.



Die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe sind ferner ersetzbar durch Säurereste, z. B.

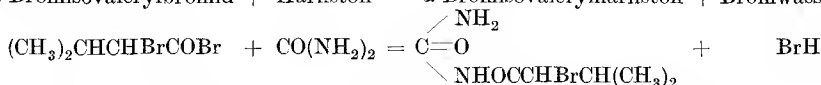


Derartige Verbindungen werden als **Ureide** bezeichnet. Hierhin gehört z. B. das

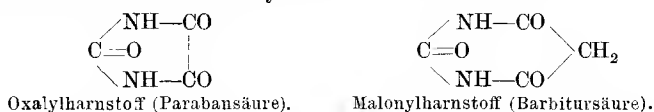


das durch Einwirkung von α -Bromisovalerylbromid auf Harnstoff erhalten wird.

α -Bromisovalerylbromid + Harnstoff = α -Bromisovalerylharnstoff + Bromwasserstoff

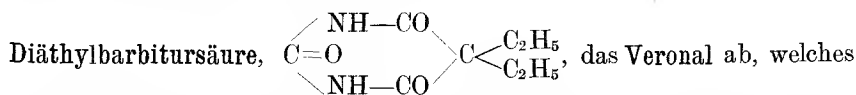


Durch Vereinigung von Harnstoff mit zweibasischen Säuren unter Wasseraustritt entstehen die **cyclischen Ureide**, z. B.



Diese Verbindungen besitzen den Charakter von Säuren und bilden Salze, indem die H-Atome der NH-Gruppen durch Metall ersetzt werden.

Von der Barbitursäure leitet sich die



durch Einwirkung von Diäthylmalonsäurediäthylester auf Harnstoff dargestellt und als Schlafmittel verwendet wird. Es bildet farblose, bei 191° schmelzende Kristalle, die in Wasser schwer löslich sind. Mit Alkalien bildet es leicht lösliche Salze.

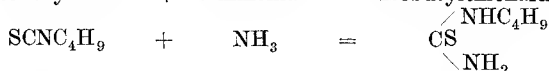
Eine Dipropylbarbitursäure, $\begin{array}{c} \diagup \text{NH}-\text{CO} \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{NH}-\text{CO} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$, ist das Proponal, welches ebenfalls als Schlafmittel verwendet wird. Es bildet farblose bei 145° schmelzende Kristalle. In Wasser ist es sehr schwer löslich (1 : 1600).

Thioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, Thiocarbamid, bildet sich durch Erhitzen von Rhodanammmonium (auf etwa 170°) ganz analog der Bildung von Harnstoff aus cyansaurem Ammonium. $\text{NCSNH}_4 = \text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Der Thioharnstoff bildet farblose Kristalle. Er ist in Wasser schwerer löslich als Harnstoff.

Alkylderivate des Thioharnstoffs, Verbindungen, in denen ein H-Atom einer der NH_2 -Gruppen durch einen Alkylrest ersetzt ist, bilden sich durch Einwirkung von Ammoniak auf die Senföle. Da die Alkylthioharnstoffe kristallinische Körper sind und bestimmte Schmelzpunkte zeigen, können sie zum Nachweis der Senföle dienen. So bildet das im *Spiritus cochleariae* enthaltene Isobutylsenföl mit Ammoniak Isobutylthioharnstoff, welcher bei 136° schmilzt.

Isobutylsenföl + Ammoniak = Isobutylthioharnstoff



Das gewöhnliche Senföl oder Allylsenföl liefert mit Ammoniak Thiosinamin oder Allylthioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NHC}_3\text{H}_5$, farblose oder schwach gelblich gefärbte Kristalle, die bei 74° schmelzen.

Ersetzen wir im Harnstoff das O-Atom durch die zweiwertige NH-Gruppe (Imidogruppe), so erhalten wir das

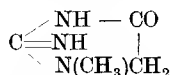
Guanidin, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$, eine im Pflanzenreich, z. B. im Zuckerrübensaft vorkommende

Verbindung. Das Guanidin wurde zuerst durch Oxydation von Guanin, einer im Guano aufgefundenen Verbindung, dargestellt und hat daher seinen Namen erhalten.

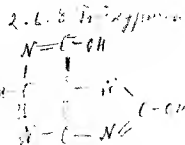
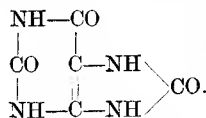
Ein Abkömmling des Guanidins ist das

Kreatin, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$, oder Methylguanidinessigsäure.

Kreatin findet sich in der Fleischbrühe und im Fleischextrakt. Wird eine Lösung von Kreatin eingedampft, so bildet sich, besonders wenn die Lösung Säuren enthält, durch Wasserabspaltung Kreatinin,



Harnsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, *Acidum uricum*.



Die Harnsäure ist ein normaler Bestandteil des Harnes der Fleischfresser. In besonders reichlicher Menge ist sie in Form ihres Ammoniumsalzes in den Exkrementen der Schlangen und Vögel enthalten, und infolgedessen ist sie auch ein Bestandteil des Guanos. Zur Darstellung benützt man entweder Guano oder Schlangensexkremente.

Die Harnsäure bildet ein geruch- und geschmackloses weißes mikrokristallinisches Pulver. Ein Teil ist in etwa 2000 T. siedenden oder 15 000 T. kalten Wassers löslich. In Alkohol und Äther ist sie unlöslich.

Zum Nachweis der Harnsäure benützt man die sogenannte Murexidreaktion. Eine minimale (stecknadelkopfgroße) Menge des Objektes

wird in einem Porzellanschälchen mit konzentrierter Salpetersäure übergossen und die Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der durch Ammoniak purpurrot, durch Kalilauge aber blaviolett gefärbt wird. — Diese Reaktion beruht darauf, daß durch Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure Isopurpursäure entsteht, deren Ammoniumsalz (Murexid) rot, deren Kaliumsalz prächtig violett gefärbt ist.

Säuert man menschlichen Harn mit Salzsäure an, so scheidet sich nach längerem Stehen Harnsäure als schweres kristallinisches Pulver ab. Unter dem Mikroskope zeigt sie die sogenannte „Wetzsteinform“. Die einzelnen Kristalle sind durch mitgerissenen Farbstoff gelb bis rötlich gefärbt.

Die Salze der Harnsäure heißen „Urate“. Als zweibasische Säure bildet die Harnsäure saure und neutrale Salze, die bekannteren von diesen sind die sauren Salze.

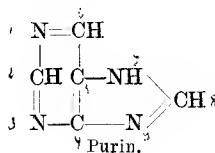
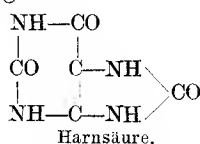
Saures harnsaures Ammonium, $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$, saures Ammoniumurat, scheidet sich aus menschlichem Harn als Sediment aus und kristallisiert in der sogenannten „Stechapfelform“.

Saures harnsaures Natrium, $C_5H_3NaN_4O_3$, saures Natriumurat, scheidet sich aus menschlichem Harn als körniges Sediment ab, welches durch mitgerissenen Farbstoff in der Regel rötlich gefärbt ist.

Abkömmlinge der Harnsäure, Xanthinbasen (Purinbasen).

In sehr naher Beziehung zur Harnsäure stehen einige Körper von basischen Eigenschaften, die sich teils im tierischen Organismus, teils in Pflanzen finden. Hierher gehören das Guanin, das Xanthin und die Alkaloide des Kaffees, des Tees und Kakaos, Coffein, Theophyllin und Theobromin.

Diese Verbindungen lassen sich am einfachsten ableiten von dem Grundkörper der Harnsäuregruppe, dem Purin, $C_5H_4N_4$, welches aus der Harnsäure dargestellt werden kann.

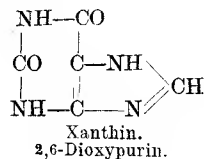
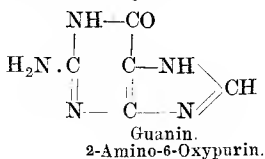
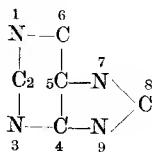


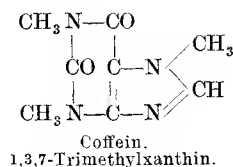
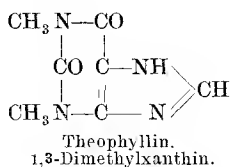
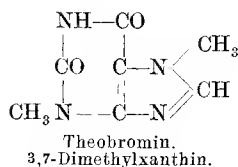
Guanin ist ein Amino-Oxypurin.

Xanthin ist ein Dioxypurin. 2, 6

Theobromin und Theophyllin sind Dimethylxanthine.

Coffein ist ein Trimethylxanthin.





Guanin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$, 2-Amino-6-Oxypurin ist in reichlicher Menge im Guano enthalten. Es ist ein amorphes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches Pulver. Mit Säuren gibt es kristallinische Salze. Gleichzeitig ist es eine schwache Säure und gibt auch mit starken Basen (z. B. Kaliumhydroxyd) Salze. Bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure liefert es Guanidin (s. S. 413), Parabansäure (s. S. 414) und Kohlendioxyd.

Xanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$, 2,6-Diooxypurin ist in vielen tierischen Ausscheidungen in kleiner Menge enthalten, z. B. im Blut, im Harn und zuweilen in Harnsteinen. Ferner findet es sich im Tee. Es läßt sich aus Guanin durch Einwirkung von salpetriger Säure künstlich darstellen. Xanthin bildet ein weißes amorphes Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Mit Säuren bildet es Salze, ebenso auch mit starken Basen.

Theobromin, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$, 3,7-Dimethylxanthin ist das Alkaloid der Kakaobohnen, welche 1—1,5 Proz. davon enthalten. Es bildet farblose Kristalle von bitterem Geschmack. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich. Mit Säuren und auch mit starken Basen gibt es Salze.

Eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung des Natriumsalzes des Theobromins mit Natriumsalicylat ist das Theobrominum natrio-salicylicum des Arzneibuches oder Diuretin.

Theophyllin, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$, 1,3-Dimethylxanthin ist neben Coffein im Tee enthalten. Ein künstlich dargestelltes Theophyllin kommt unter dem Namen Theocin in den Handel.

Coffein, $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{N}_4\text{O}_2$, Trimethylxanthin, Kaffein, Teein ist in den Kaffeebohnen, in den Kolanüssen, im Tee, im Paraguaytee (Mate), und in der Pasta Guarana enthalten. Es bildet seidenartige nadelförmige Kristalle, welche 1 Molekel Kristallwasser enthalten. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Mit starken Säuren bildet es Salze.

Eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung des Coffeins mit Natriumsalicylat ist das Coffeinum-Natrium-salicylicum des Arzneibuches.

Kohlenhydrate.

Mit dem Namen Kohlenhydrate bezeichnete man früher eine Klasse von Verbindungen, die sechs oder ein Mehrfaches von sechs (12 und 18) Kohlenstoffatome enthalten und außerdem Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis wie sie im Wasser enthalten sind, z. B. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ oder $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ oder $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

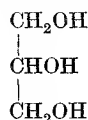
Nachdem aber die chemische Konstitution dieser Verbindungen näher

erforscht und bei einer Reihe derselben völlig aufgeklärt ist, hat der Sammelbegriff **Kohlenhydrate** seine frühere Bedeutung verloren.

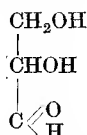
Eine Anzahl dieser Verbindungen läßt sich mit anderen ihnen verwandten, früher nicht zu den Kohlenhydraten gezählten als besondere Klasse in das System der Methanreihe einordnen, für andere dagegen, deren Konstitution noch nicht oder noch nicht völlig aufgeklärt ist, hat man den alten Begriff **Kohlenhydrate** noch beibehalten. Aus praktischen Gründen sollen aber auch die ersteren in dem Abschnitt **Kohlenhydrate** besprochen werden, weil die Beziehungen dieser zu den heute noch als **Kohlenhydrate** bezeichneten Verbindungen außerordentlich weitgehende sind.

Die **Kohlenhydrate** bekannter Konstitution sind **Aldehyd- oder Ketonderivate** mehrwertiger **Alkohole**. Es sind Verbindungen, welche die Eigenschaften von **Alkoholen** mit denen von **Aldehyden** oder **Ketonen** vereinigen.

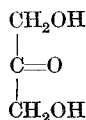
Solche Verbindungen können wir z. B. vom **Glycerin** ableiten.



Glycerin.



Glycerinaldehyd.



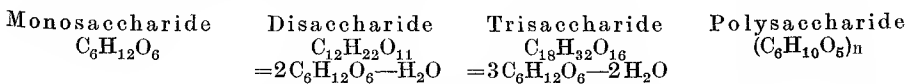
Glycerinketon.

Wir bezeichnen alle diese Verbindungen durch Namen mit der Endsilbe „ose“, außerdem die Aldehydalkohole als **Aldosen**, die Ketonalkohole als **Ketosen**.

Nach der Anzahl der mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome bezeichnen wir die Verbindungen als **Diosen**, **Triosen**, **Tetrosen**, **Pentosen**, **Hexosen**, **Heptosen** u. s. w.

Durch die Bezeichnungen **Monosen** und **Biosen** unterscheiden wir besonders die einfachen **Hexosen**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, und die von diesen sich ableitenden Verbindungen von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Die Bezeichnung **Monosen** gilt aber auch für die vorher genannten Verbindungen und besagt, daß eine Aldehyd- oder Ketongruppe vorhanden ist.

Die **Hexosen** und die sich von ihnen ableitenden **Polyhexosen** werden auch noch unterschieden als:



Die alte Einteilung der **Kohlenhydrate**, die aus praktischen Gründen auch heute noch teilweise beibehalten wird, ist folgende:

I. **Traubenzuckergruppe** (**Monosen**, **Monosaccharide**, **Glycosen**).

II. **Rohrzuckergruppe** (**Biosen**, **Disaccharide**).

III. **Stärkegruppe** (**Polyhexosen**).

IV. **Cellulosegruppe** (**Polyhexosen**).

Praktische Bedeutung haben für uns nur die Hexosen und die sich von diesen ableitenden Verbindungen. Die Verbindungen mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen sollen nur kurz erwähnt werden.

Eine Diose ist der Glycolaldehyd, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}$; Triosen sind die Glycerose, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$ (Glycerinaldehyd), und das Glycerinketon, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Zu den Tetrosen gehört die Erythrose, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CHO}$, die sich vom Erythrit (s. S. 329) ableitet.

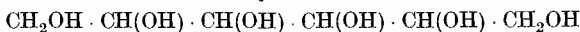
Die Pentosen leiten sich von den fünfwertigen Alkoholen, $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, ab (s. S. 329).

Hierher gehören: 1. Arabinose, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{OH})_4\text{CHO}$; 2. Xylose, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{OH})_4\text{CHO}$, Holzzucker; 3. Rhamnose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ oder $\text{CH}_3(\text{CHOH})_4\text{CHO}$ (die Rhamnose ist trotz der 6 C-Atome eine Pentose, da nur 5 C-Atome mit Sauerstoff verbunden sind).

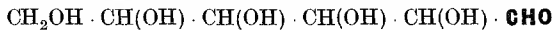
Monosaccharide Hexosen. *Monosaccharide*

I. Traubenzuckergruppe.

Monosaccharide, Monosen, Glycosen, Gruppe des Traubenzuckers. Die Glieder dieser Gruppe haben die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und sind aufzufassen als die Aldehyde oder Ketone sechswertiger Alkohole.



Mannit, Dulcitol, Sorbit (sechswertige Alkohole).



Glucose (eine Aldose).



Fruchtzucker (eine Ketose).

Mit Phenylhydrazin vereinigen sich die Glycosen zu gelb gefärbten, „Osazone“ genannten Verbindungen, die sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt meist ganz bestimmt charakterisieren und deshalb zur Unterscheidung der einzelnen Zuckerarten dienen können. Durch geeignete Behandlung können aus den Osazonen die Zuckerarten wieder gewonnen werden. — Die Glycosen sind direkt vergärbar (vgl. S. 430).

Versuch. Man versetzt eine warme, etwa 10prozentige Lösung von Glucose (Traubenzucker) mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure. Das Gemisch färbt sich sofort gelb; beim Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt nach etwa 15 Minuten die Abscheidung feiner gelber Nadeln des Glycosazons, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Schmelzpunkt 205° . (Phenylhydrazinprobe auf Harnzucker.)

a) Aldosen (Aldohexosen).

Glucose, Traubenzucker, Dextrose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ist der Aldehyd des Sorbits. Der Traubenzucker kommt in vielen süßen Früchten, z. B. in den Weintrauben und Feigen, vor, und bildet einen Hauptbestandteil des Honigs. Sehr verbreitet sind im Pflanzenreiche esterartige Verbindungen des Traubenzuckers, die sogenannten Glycoside (s. diese). Im tierischen Organismus ist der Traubenzucker bei pathologischen Zuständen (*Diabetes*

mellitus, Zuckerharnruhr) namentlich im Urin enthalten. Künstlich entsteht er als Bestandteil des sogenannten Invertzuckers bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker. Fabrikmäßig wird er durch Erhitzen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen (Stärkezucker).

50 T. Stärke werden in eine kochende Mischung von 100 T. Wasser und 5 T. Schwefelsäure eingetragen. Zunächst geht die Stärke in Dextrin über, welches durch weiteres Kochen in Dextrose übergeführt wird. Die Umwandlung ist beendet, wenn durch Alkohol aus der Lösung kein Dextrin mehr gefällt wird. Man neutralisiert nun die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, entfärbt die vom unlöslichen Gips getrennte Zuckerlösung mit Tierkohle und dampft sie im Vakuum ein. In den Handel gelangt der Stärkezucker entweder als dicker Sirup (Stärkesirup) oder in Form weißer Kristallkrusten (kristallisierter Stärkezucker oder Traubenzucker).

Kleine Mengen von Traubenzucker lassen sich zweckmäßig aus Honig gewinnen. Letzterer, im wesentlichen ein Gemenge von Dextrose und Lävu-lose, bildet in frischem Zustande einen dicken Sirup. Nach längerem Stehen scheidet er sich in einen flüssigen, nicht kristallisierenden Teil, die Lävu-lose, und in einen festen, körnigen, die Dextrose, welche durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt werden kann.

Aus Wasser kristallisiert der Traubenzucker mit 1 Molekel H_2O in undeutlichen, warzen- oder blumenkohlartigen Gebilden. Er ist etwa $2\frac{1}{2}$ mal weniger süß als der Rohrzucker. Seine aldehydartige Natur zeigt sich darin, daß er *Fehlingsche* Lösung, sowie Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit reduziert. Auf dieses Verhalten gründet sich der Nachweis des Traubenzuckers z. B. im Harn. Durch Oxydation geht er in Zuckersäure, schließlich in Oxalsäure über. Durch Reduktion wird er in Sorbit übergeführt. Der Traubenzucker ist, wie alle natürlich vorkommenden Zuckerarten, optisch aktiv und zwar rechtsdrehend (daher die Bezeichnung *Dextrose*).

Mit Hilfe des Polarisationsapparates läßt sich Traubenzucker quantitativ bestimmen, z. B. im Harn. Traubenzucker ist direkt gärungsfähig, d. h. er wird durch das von der Hefe erzeugte Ferment, *Zymase*, in Alkohol und Kohlendioxyd zerlegt.

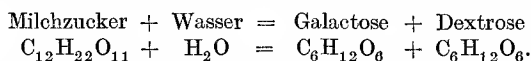
Nachweis von Traubenzucker im Harn. Die zum Nachweis nötige *Fehlingsche* Lösung wird im Bedarfsfalle gemischt aus gleichen Teilen einer Kupfersulfatlösung (35 g Kupfersulfat : 500 cem, — Lösung I) und einer alkalischen Seignettesalzlösung (175 g Kalium-Natriumtartrat + 60 g Natriumhydroxyd : 500 cem, — Lösung II). Man erhitzt in einem Reagenzglas 5—10 cem der gemischten Lösung zum Sieden und fügt allmählich von dem zu untersuchenden Harn hinzu, wobei man weiter erhitzt. Bei Gegenwart von Traubenzucker scheidet sich rotes Kupferoxydul, zuweilen auch gelbrotes Kupferhydroxydul aus. Wendet man eine Kupfersulfatlösung an, die in 500 cem genau 34,639 g $SO_4Cu + 5 H_2O$ enthält, so wird 1 cem dieser Lösung bei Innenehaltung bestimmter Bedingungen durch 0,005 g Traubenzucker reduziert. Mit Hilfe einer solchen Lösung läßt sich der Traubenzucker auch maßanalytisch quantitativ bestimmen.

Außer der rechtsdrehenden d-Glycose (dexter-Glycose) gibt es auch eine linksdrehende Modifikation, die l-Glycose (laevus-Glycose), welche künstlich dargestellt werden kann. Eine Mischung von beiden ergibt die inaktive (d + l) Glycose.

Mannose, $C_6H_{12}O_6$, ist der Aldehyd des Mannits und kann aus diesem durch gelinde Oxydation dargestellt werden. Durch Reduktion geht die Mannose wieder in Mannit über.

Die aus Mannit dargestellte Mannose ist rechtsdrehend, es gibt aber auch eine linksdrehende und eine inaktive Modifikation.

Galactose, $C_6H_{12}O_6$ (nicht mit Milchzucker zu verwechseln) ist der Aldehyd des Dulcits und wird durch Einwirkung verdünnter Säuren oder von Fermenten auf Milchzucker erhalten; nebenbei entsteht noch Dextrose.



Galactose ist in Wasser viel schwerer löslich als Dextrose. Sie reduziert leicht *Fehlingsche* Lösung und geht bei der Oxydation in *Schleimsäure* über. Naszierender Wasserstoff führt sie in Dulcit über. Die aus Milchzucker dargestellte Galactose ist rechtsdrehend.

b) Ketosen (Kctohexosen).

Fruchtzucker, Lävulose, Fructose, $C_6H_{12}O_6$, kommt mit Traubenzucker zusammen in vielen süßen Früchten vor und bildet den nicht fest werdenden Anteil des Honigs. Der durch Kochen von Rohrzuckerlösung mit verdünnter Säure erhaltene Invertzucker (s. u.) ist ein Gemenge gleicher Teile Dextrose und Lävulose. Um reine Lävulose darzustellen, versetzt man eine auf 0° abgekühlte Lösung von Invertzucker mit Kalkhydrat. Unter diesen Umständen fällt die Kalkverbindung der Lävulose unlöslich aus, während diejenige der Glycose (Dextrose) gelöst bleibt. Man verteilt die mit Eiswasser gewaschene Lävulosekalkverbindung in Wasser, zersetzt sie durch Einleiten von Kohlensäure und bringt die filtrierte Lösung im Vakuum zur Trockne.

Fruchtzucker entsteht ferner in ähnlicher Weise aus Inulin (s. S. 426), wie Traubenzucker aus Stärke, nämlich durch Erhitzen mit verdünnten Säuren.

Der Fruchtzucker kristallisiert schwieriger als der Traubenzucker und wird meistens in Form eines dicken Sirups erhalten.

Die Lävulose ist direkt gärfähig.

Bei der Oxydation geht die Lävulose in Zuckersäure, schließlich in Oxalsäure über. Sie wirkt ebenso wie Dextrose auf *Fehlingsche* Lösung und auf Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit reduzierend und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Ihr Drehungsvermögen ist stärker als das der Dextrose, so daß Gemische aus gleichen Teilen Dextrose und Lävulose linksdrehend wirken (daher der Name „Invertzucker“).

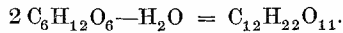
Invertzucker. Eine Lösung von Rohrzucker in Wasser wirkt gegenüber *Fehling-scher* Lösung nicht reduzierend und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Erhitzt man die Lösung aber mit kleinen Mengen einer Säure, so wird der Rohrzucker in ein aus gleichen Teilen Dextrose und Lävulose bestehendes Gemisch gespalten. Ein

solches Gemisch reduziert die *Fehlingsche* Lösung und dreht die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach links, weil das spezifische Drehungsvermögen der Lävulose größer ist als dasjenige der Dextrose. (Die Drehung ist also umgekehrt worden, daher der Name Invertzucker!) Technisch wird der Invertzucker durch Erhitzen von Rohrzuckerlösung mit Kohlensäure unter Druck dargestellt.

Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$, ist in den Früchten von *Sorbus aucuparia* enthalten. Sie ist linksdrehend und reduziert *Fehlingsche* Lösung.

II. Rohrzuckergruppe.

Biosen, Disaccharide, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Glieder dieser Gruppe sind ätherartige Anhydride der Monosaccharide, entstanden aus 2 Molekeln der letzteren unter Austritt von 1 Molekel Wasser.



Sie gehen unter Wasseraufnahme (beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei der Einwirkung gewisser Fermente) in Glieder der Glycosereihe über (Inversion oder Hydrolyse). — Direkt gärungsfähig sind sie meist nicht, sie können jedoch vergoren werden, nachdem sie durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren in Glycosen verwandelt worden sind.

Rohrzucker, Rübenzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Saccharose, *Saccharum*, kommt in geringen Mengen in allen süßen Früchten vor, namentlich aber ist er im Saft des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum*) und der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) enthalten. Für Europa kommt nur die Zuckergewinnung aus Rüben in Betracht. In der Zuckerrübe wurde der Zucker von *Marggraf* entdeckt (1747), in größerem Maßstabe wurde er zuerst von *Achard* dargestellt (1796).

Die etwa 12—16 Proz. Zucker enthaltenden Rüben werden zunächst zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt. Neuerdings wird besonders das sogenannte Diffusionsverfahren angewandt. Nach diesem werden die Rüben in feine „Schnitzel“ verwandelt, welche man einer methodischen Auslaugung mit Wasser unterwirft. Es hat dies u. a. den Vorteil, daß die ausgelaugten Rübenschnitzel als Viehfutter guten Absatz finden. — Der gewonnene Saft enthält neben Zucker noch in Wasser gelöste Eiweißstoffe, Farbstoffe, organische Säuren und mineralische Salze. Um diese Stoffe, welche auf die Zuckerlösung zersetzend einzuwirken im Stande sind, zu entfernen, setzt man dem Rübensaft Ätzkalk zu und erhitzt zum Sieden. Hierdurch werden die Eiweißverbindungen zum Gerinnen gebracht, die freien organischen Säuren gebunden, die Farbstoffe und Eisen- und Magnesiumverbindungen zum Teil niedergeschlagen; ein Teil des Kalkes verbindet sich dabei mit dem Zucker zu dem in Wasser löslichen, nicht süß schmeckenden Zuckerkalk = Calciumsaccharat. Man trennt den Niederschlag (Scheideschlamm) durch Filterpressen von der Zuckerlösung und leitet in letztere Kohlensäure ein. Dadurch wird der überschüssige Ätzkalk in Calciumcarbonat verwandelt. Außerdem wird das Calciumsaccharat zersetzt, es fällt Calciumcarbonat aus, während der Zucker in Lösung bleibt. Die Zuckerlösung wird dann durch Behandlung mit Schwefeldioxyd oder auch durch Tierkohle entfärbt, filtriert und unter vermindertem Druck (in Vakuumapparaten) bis zur Kristallisation eingedampft. Der auskristallisierte Zucker wird durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt und wird als Rohzucker an die Zuckerrefinerien abgegeben, seltener in den Zuckerfabriken selbst weiter gereinigt. Aus der Mutterlauge wird durch nochmaliges Eindampfen und Auskristallisierenlassen noch eine zweite und dritte Sorte von Rohzucker gewonnen. Die zuletzt verbleibende Mutterlauge ist die Melasse. — Der Rohzucker wird in den Zuckerraffinerien durch noch-

maliges Auflösen und Entfärben gereinigt und kommt dann entweder als Hutzucker, Würfelzucker oder Farin in den Handel.

Zur Gewinnung von Hutzucker bringt man die konzentrierte, halb erkaltete Zuckerlösung in die bekannten konischen Zuckerhutformen, welche mit der Spitze, an der sie ein kleines Loch haben, nach unten aufgestellt sind. Durch Umrühren verhindert man die Bildung größerer Kristalle. Der Hutzucker wird hierauf, um ihm die letzten Anteile von Melasse zu entziehen und ihm ein feineres Korn, d. h. größere Dichte zu geben, „gedeckt“, d. h. man gießt so oft konzentrierte reine Zuckerlösung auf, bis sie unten ungefärbt wieder abfließt. Schließlich gibt man dem Zuckerhut durch einen blauen Farbstoff (Ultramarin) einen schwach bläulichen Ton, und läßt ihn bei 25°, zuletzt bei 50° trocknen. Der durch Umkristallisieren gereinigte Zucker heißt „Raffinade“, der in einer Operation gewonnene „Melis“. Unter „Kandis“ versteht man Zucker in besonders großen Kristallen.

Die Melasse enthält noch bedeutende Mengen kristallisierbaren Zuckers, welcher jedoch durch die anorganischen Salze (hauptsächlich Kaliumverbindungen) am Kristallisieren verhindert wird. Bisweilen stellt man aus der Melasse durch Gärung Alkohol, den sogenannten „Melassespiritus“ dar, der jedoch seines üblen Geruches wegen sich nur zu technischen Zwecken eignet.

Nach dem Strontiumverfahren wird die Melasse mit berechneten Mengen heißer Strontiumhydroxydlösung zusammengebracht. Es scheidet sich dann Monostrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO + 5 H_2O$, unlöslich ab. Man trennt dieses von der Mutterlauge, rührt es mit Wasser an und leitet Kohlensäure ein. Das Strontium wird nun als Strontiumcarbonat, CO_3Sr , unlöslich abgeschieden, während der Zucker in Lösung geht und durch Eindampfen der Lösung gewonnen wird.

Nach dem Osmoseverfahren löst man die Melasse in Wasser und unterwirft sie der Dialyse (Osmose). Die begleitenden Salze, welche die Kristallisation des Zuckers stören, diffundieren rascher als der Zucker selbst. Die von den begleitenden Salzen durch Dialyse (Osmose) befreite Zuckerlösung liefert dann beim Eindampfen neue Mengen kristallisierten Zuckers.

Aus der Melasse des Zuckerrohrs, unter dem Namen *Sirupus hollandicus* oder *Sirupus communis* früher officinell, wird durch alkoholische Gärung der „Rum“ bereitet.

Der Rohrzucker*) kristallisiert in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen; beim Zerschlagen im Dunkeln leuchtet er. 1 T. löst sich in etwa $\frac{1}{3}$ T. Wasser, auch in Alkohol ist der Rohrzucker löslich, in Äther ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung ist neutral, von rein süßem Geschmack, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Der Rohrzucker schmilzt bei etwa 160° und erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, amorphen Masse (Bonbonfabrikation), die mit der Zeit wieder kristallinisch und daher undurchsichtig wird. Beim Erhitzen auf 180 bis 200° geht er in eine dunkelbraune, eigentümlich riechende, nicht kristallisierbare Masse, in „Karamel“, über; wäßrige Karamellösungen werden unter dem Namen *Zuckercouleur* zum Färben von Bier, Likören etc. verwendet.

Mit Basen, namentlich mit den Oxyden der Erdalkalimetalle, geht der Rohrzucker *Saccharate* genannte Verbindungen ein, z. B. Calciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$. Dieselben sind zum Teil in Wasser löslich und werden aus ihren Lösungen durch Alkohol gefällt. Auch mit einigen Salzen,

*) Rohrzucker und Rübenzucker sind chemisch vollkommen gleich. Der Name Rohrzucker ist gebräuchlicher, weil er der ältere ist.

z. B. mit Kochsalz, vereinigt er sich zu gut kristallisierenden Verbindungen, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl$.

Der Rohrzucker ist nicht direkt gärungsfähig und reduziert *Fehlingsche* Lösung nicht. Durch Einwirkung von Fermenten (Invertin) oder beim Kochen mit verdünnten Säuren geht er unter Aufnahme von Wasser (Hydrolyse) in ein Gemisch von gleichen Teilen Dextrose und Lävulose über. In dieser Weise durch Säuren veränderter Zucker heißt Invertzucker, weil er wegen des größeren spezifischen Drehungsvermögens der Lävulose links dreht (s. S. 420). Der Invertzucker reduziert wie Dextrose und Lävulose *Fehlingsche* Lösung und ist direkt gärungsfähig.

Bei der Oxydation liefert der Rohrzucker als Endprodukt Oxalsäure.

Prüfung. Der Rohrzucker löse sich in der Hälfte seines Gewichtes an Wasser, ohne irgend welchen Rückstand zu hinterlassen, zu einem farblosen und geruchlosen Sirup auf, der sich mit Weingeist in jedem Verhältnis klar mischen läßt (Farbstoff, namentlich Ultramarin). Sowohl wäßrige wie spirituose Zuckerlösungen sollen ohne Einfluß auf den Lackmusfarbstoff sein. Die wäßrige 5prozentige Lösung werde durch Silbernitrat wie durch Baryumnitrat höchstens opalisierend getrübt. Der Zucker sei also fast frei von Chloriden und Sulfaten.

Ausgeschlossen vom pharmazeutischen Gebrauche ist gefärbter Zucker, da das meist zum Färben benützte Ultramarin mit Säuren, auch schon mit sauren Fruchtsäften, Schwefelwasserstoff entwickelt.

Zu den Saccharaten gehört das *Ferrum oxydatum saccharatum*, Eisenzucker. Zur Darstellung dieses Präparates wird frischbereitetes Eisenhydroxyd in feuchtem Zustande mit Zucker unter Zusatz von möglichst wenig Natronlauge bis zur Lösung erwärmt und die Lösung dann zur Trockne eingedampft.

Das *Ferrum oxydatum saccharatum* (solubile) ist ein rotbraunes, süßes, etwas nach Eisen schmeckendes Pulver, dessen Eisengehalt mindestens = 2,8 Proz. metallischem Eisen entsprechen soll; mit 20 T. heißem Wasser soll es eine völlig klare, rotbraune, kaum alkalisch reagierende Lösung geben, welche durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) nicht verändert werden soll. Wird aber Salzsäure hinzugefügt, so soll ein anfangs schmutzig grüner, allmählich rein blau werdender Niederschlag von Berlinerblau entstehen. (Reaktion auf Eisenoxyd; durch Ferrocyankalium allein entsteht keine Blaufärbung, weil die Lösung alkalisch ist, aber auch aus einer neutralen Eisensaccharatlösung wird das Eisen durch Ferrocyankalium nicht gefällt.)

Prüfung. Die 5prozentige Lösung mit einem Überschuß von verdünnter Salpetersäure erhitzt, darf nach dem Erkalten durch Silbernitrat nur schwach getrübt werden, es dürfen also nur geringe Mengen Chloride vorhanden sein. — Über die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maßanalyse.

Ferrum carbonium saccharatum ist ein einfaches Gemisch von Ferrocarbonat mit Zucker, keine chemische Verbindung (s. S. 255).

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, *Saccharum Lactis*, Lactose, kommt in einigen tierischen Flüssigkeiten, hauptsächlich in der Milch der Säugetiere vor.

Die Milch der Säugetiere besteht der Hauptsache nach aus etwa 85—88 Proz. Wasser, 3—4 Proz. Casein, 4—6 Proz. Fett, 3—6 Proz. Milchzucker und 0,7 Proz. Mineralbestandteilen. — Casein und Milchzucker sind in der Milch in gelöstem Zustande enthalten, das Fett dagegen ist in Form kleiner Fettkügelchen emulsionsartig verteilt. — Wird der Milch das Fett durch Abrahmen entzogen und darauf das Casein durch Lab (s. „Fermente“) abgeschieden, so erhält man eine grünlichgelbe Flüssigkeit, die „Molken“, welche neben Spuren von Fett und Casein den Milchzucker und Mineralbestandteile in Lösung

enthalten. Beim Verdampfen der Molken kristallisiert der Milchzucker in Krusten heraus. Durch wiederholtes Umkristallisieren mit Tierkohle wird er in reinem Zustande erhalten und entweder in dicken Krusten oder in walzenförmigen Kristallmassen in den Handel gebracht.

Der Milchzucker bildet harte, weiße Kristalle, die in der 7fachen Menge Wasser von 15° oder in der gleichen Menge siedendem Wasser löslich sind. In Alkohol ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung schmeckt nur wenig süß; sie dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts und reduziert *Fehlingsche* Lösung sowie Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit. — Der Milchzucker ist nicht direkt gärungsfähig. Durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren wird er in Galactose und in Dextrose gespalten, welche beide direkt gärungsfähig sind. Durch Oxydation geht er zunächst in Schleimsäure, schließlich in Oxalsäure über.

Seines hohen Preises wegen ist der Milchzucker mannigfachen Verfälschungen, namentlich mit Traubenzucker und Rohrzucker, ausgesetzt.

Prüfung. Werden 15 g Milchzucker mit 50 cem verdünntem Weingeist $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, so dürfen 10 cem des Filtrates beim Vermischen mit 10 cem absolutem Alkohol sich nicht trüben (Dextrin) und beim Verdampfen nicht mehr als 0,04 g Rückstand hinterlassen. (Rohrzucker, Traubenzucker sind in verdünntem Weingeist reichlich löslich.)

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, Malzzucker, entsteht neben Dextrin durch Einwirkung von Diastase auf Stärke und ist daher im Malz und im Malzextrakt enthalten. Aus heißem Alkohol kristallisiert sie in feinen weißen Nadeln von süßem Geschmack.

Die Maltose ist rechtsdrehend, sie reduziert *Fehlingsche* Lösung und ist direkt gärungsfähig. Bei der Hydrolyse liefert sie Glycose.

Trehalose oder M y c o s e, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O$, kommt im Mutterkorn (*Secale cornutum*) und in der Trehala-Manna vor. Sie schmeckt süß und dreht rechts.

III. Trisaccharide.

Melitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$, Raffinose, ist in der australischen Manna enthalten. Die wäßrige Lösung schmeckt schwach süß und dreht rechts. Sie ist in kleinen Mengen auch in den Zuckerrüben enthalten, bleibt zunächst in der Melasse und kristallisiert später mit den Nachprodukten aus. Sie erhöht die Rechtsdrehung des Zuckers und heißt deshalb auch Pluszucker.

IV. Polysaccharide.

Die Polysaccharide können wie die Di- und Trisaccharide als anhydridartige Verbindungen der Hexosen angesehen werden, nur ist die Molekel weit größer und die Größe der Molekel ist uns unbekannt. Wir drücken die Zusammensetzung der Polysaccharide aus durch die allgemeine Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Zu den Polysacchariden gehören 3 Klassen von Stoffen, die in der Natur, besonders im Pflanzenreiche, weit verbreitet sind, und die eine sehr wichtige Rolle im Haushalte der Natur spielen. Es sind das die Stärkearten, die Gummarten und die Cellulose.

a) Stärkearten.

Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_n$, *Amylum*, kommt in fast allen Pflanzen vor. Sie wird als das erste Assimilationsprodukt angesehen, welches die Pflanzen unter dem Einfluß von Licht und Luft in ihren chlorophyllhaltigen grünen Organen (besonders in den Blättern) aus Kohlensäure und Wasser herstellen. Obgleich nun zweifellos die Stärke wesentlich in den grünen Organen bereitet wird, so sind diese Teile der Pflanzen doch nicht die an Stärke reichsten, vielmehr findet die Aufspeicherung der Stärke namentlich statt in den Früchten und Samen (Getreidekörner, Kastanien), ferner im Mark (bei den Palmen), in vielen Wurzeln und Wurzelstöcken (z. B. den Kartoffelknollen und Wurzelstöcken von *Maranta*).

Die Stärke ist in den Zellen durchweg in geformtem Zustande, d. h. in Form charakteristisch ausgebildeter Stärkekörner vorhanden, welche in das Protoplasma eingebettet sind. Um die Stärke recht vollständig zu gewinnen, müssen die Zellmembranen zerrissen werden, damit das Wasser die erstere möglichst vollständig wegschwemmen kann. Form und Größe der einzelnen Stärkekörner sind bei verschiedenen Pflanzen sehr verschieden; in vielen Fällen sind Form und Größe der Stärkekörner für gewisse Pflanzen charakteristisch (z. B. die knöchelartigen Stärkekörner der Euphorbiaceen). Im allgemeinen sind die Stärkekörner rundlich oder mehr oder weniger oval. Unter dem Mikroskope zeigen sie meist eine mehr oder weniger deutliche Schichtung. Die einzelnen Schichten sind entweder konzentrisch oder um einen exzentrisch (d. h. um einen außerhalb des Zentrums) liegenden Punkt gruppiert. Die dunklen Streifen bestehen aus Cellulose und bilden ein Skelett, in welches die eigentliche Stärkesubstanz, die Granulose, eingebettet ist. Zur Gewinnung der Stärke kann jedes an Stärke reiche Pflanzenorgan herangezogen werden. So entstammt z. B. die Kartoffelstärke den Knollen der Kartoffel, die Weizenstärke den Körnern des Weizens, die Reisstärke den Reiskörnern, die Sagostärke dem Marke der Sagopalme, die Marantastärke den Wurzeln von *Maranta arundinacea*. Die Gewinnungsweise ist in allen Fällen die gleiche:

Die Stärke enthaltenden Rohmaterialien wie Kartoffeln, Weizen, Mais, Reis etc. werden durch Reiben, Mahlen oder Schroten zerkleinert, hierauf mit viel Wasser angemengt und der Brei durch ein feines Haarsieb gerieben oder durch Heber rasch abgezogen. In dem abgezogenen Wasser ist die Stärke suspendiert und setzt sich nach einiger Zeit der Ruhe zu Boden. Geringe Mengen von Proteinsubstanzen (Eiweiß und Kleber), die ihr so noch beigemischt sind, entfernt man durch Gärung. Diese tritt ein, wenn man das Gemisch einige Tage sich selbst überläßt. Nach wiederholtem Dekantieren mit Wasser wird die Stärke auf Leinwandtüchern gesammelt, zentrifugiert und dann in dünnen Schichten bei nicht über 60° getrocknet.

Im reinen Zustande bildet die Stärke ein weißes, mehr oder weniger glänzendes Pulver ohne Geruch und Geschmack, welches in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, überhaupt durch kaltes Wasser nicht verändert wird. Beim Erwärmen mit Wasser quillt die Stärke stark auf, und man erhält je

nach der Menge des Wassers einen dünneren oder konsistenteren Schleim, welcher *Stärkekleister* genannt wird; derselbe enthält geringe Mengen von Stärke gelöst. — Wird Stärke der Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren ausgesetzt, so geht sie zunächst in *Dextrin*, dann in *Maltose*, schließlich in *Glycose* über.

Die Umwandlung in Dextrin erfolgt auch beim bloßen Erhitzen der Stärke auf etwa 250°. Auf letzteren Umstand ist die Tatsache zurückzuführen, daß die Rinden unseres Brotes reichlich Dextrin enthalten, welches denselben ihren Glanz und ihre klebenden Eigenschaften verleiht. Chemisch charakterisiert sich die Stärke dadurch, daß sie selbst in sehr geringen Mengen mit Jodlösung tiefblaue Färbung annimmt. Man benützt daher Stärkelösung als Reagens auf Jod und umgekehrt Jod als Reagens auf Stärke. Die dabei entstehende blaue Verbindung wird *Jodstärke* genannt. Die blaue Färbung ist nur in der Kälte beständig; beim Erhitzen verschwindet sie, stellt sich aber nach dem Erkalten wieder ein. Reduktionsmittel, z. B. schweflige Säure, unterschwefligsaures Natrium, Zinnchlorür heben die Blaufärbung auf.

In Deutschland wird namentlich Weizenstärke und Kartoffelstärke, neuerdings auch Maistärke, hergestellt. Erstere steht im Preise höher und wird besonders für Klebzwecke (Buchbinderkleister) und zum Steifen der Wäsche vorgezogen; sie ist auch von dem Arzneibuche aufgenommen. Die Kartoffelstärke wird besonders zur Herstellung von Backwaren (Puddings, Torten etc.) geschätzt, die Maistärke wird vielfach der Weizenstärke beigemischt.

Amylum Triticum, Weizenstärke, ist ein feines weißes Pulver, welches bei 150facher Vergrößerung aus fast kreisrunden Körnern zu bestehen scheint, von denen die einen klein, andere, aber weniger zahlreich vertretene, bedeutend größer sind. Andere Stärkemehlsorten werden mikroskopisch durch abweichende Form der einzelnen Körner erkannt. Kartoffelstärkekörner sind beispielsweise bedeutend größer und mehr oval. Der Aschengehalt der Stärke soll 1 Proz. nicht übersteigen, widrigenfalls mineralische Verunreinigungen vorliegen würden. Mit 50 T. Wasser gekocht, gebe die Weizenstärke einen dünnen trüben Schleim, welcher weder Geruch noch Geschmack besitzt, auch Reagenzpapier nicht verändert. (Kartoffelstärkekleister besitzt eigentümlichen Geruch.)

Inulin, $(C_6H_{10}O_5)_n$, *Alantstärke* m e h l, kommt in einigen Pflanzen, namentlich in den Wurzeln von *Inula Helenium* und zahlreichen anderen Kompositen vor. Es ist in heißem Wasser ohne Kleisterbildung löslich und wird durch Alkohol oder durch Gefrierenlassen der Lösung gefällt. Durch Jod wird es nicht gefärbt. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es wie die Stärke hydrolysiert, liefert dabei aber *Lävulose*.

Glycogen, $(C_6H_{10}O_5)_n$, *Leberstärke*, ist in den Lebern der Säugetiere, ferner im Pferdefleisch enthalten. Die wäßrige Lösung wird durch Jod braunrot gefärbt. Bei der Hydrolyse liefert es Dextrose.

Lichenin, $(C_6H_{10}O_5)_n$, *Moosstärke*, Flechtenstärke, ist in vielen Flechten enthalten, besonders im Isländischen Moos. Bei der Hydrolyse liefert das Lichenin Dextrose.

b) G u m m i a r t e n .

Unter der Bezeichnung Gummiarten werden eine Reihe pflanzlicher Produkte zusammengefaßt, die eine ähnliche Zusammensetzung besitzen wie die Stärkearten. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Den Übergang von der Stärke zu den Gummiarten bildet das *Dextrin* oder *Stärkegummi*.

Die Gummiarten sind zum Teil in Wasser löslich und geben stark klebende Lösungen, aus denen sie durch Alkohol wieder gefällt werden.

Durch Eintrocknen der wäßrigen Lösung erhält man diese Gummiarten als amorphe glasartige Massen, die in reinem Zustande farblos, weniger rein gelb bis braun gefärbt sind. Einige Gummiarten geben mit Wasser keine Lösungen, sondern quellen mit Wasser zu schleimigen Massen auf. Diese werden zum Unterschied von den löslichen eigentlichen Gummiarten auch als *Pflanzenschleime* bezeichnet.

Dextrin, $(C_6H_{10}O_5)_n$, *Stärkegummi*, *Dextrinum*, soll in vielen Pflanzen, auch im Fleische der Herbivoren, z. B. im Pferdefleische, vorkommen. Es ist ein Umwandlungsprodukt der Stärke und entsteht aus dieser beim Erhitzen auf 200—250°, ferner bei der Einwirkung von Diastase oder verdünnten Säuren auf Stärke. In den Handel kommen mehr oder weniger reine, technisch dargestellte Dextrinsorten, welche je nach der verschiedenen Bereitungsweise verschiedene Namen führen. *Leiocom* oder *Leiomme* ist durch einfaches Erhitzen von Kartoffelstärke erhaltenes Dextrin, *Gommeline* wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Stärke erhalten; beide Sorten enthalten noch unveränderte Stärke, geben also mit Jodlösung blaue Jodstärke.

Das Dextrin bildet hellgelbe, gummiartige Massen, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Die konzentrierte wäßrige Lösung ist physikalisch dem Gummischleim ähnlich; sie ist rechtsdrehend (daher der Name Dextrin, von *dexter* rechts). Durch Alkohol wird das Dextrin aus seiner wäßrigen Lösung gefällt. Jodlösung gibt mit reinem Dextrin keine blaue Färbung, alkalische Kupferlösung (*Fehlingsche* Lösung) wird von reinem Dextrin nicht reduziert.

Das Dextrin wird gegenwärtig in großen Quantitäten als Ersatz der Gummiarten verwendet, z. B. in der Seiden- und Kattundruckerei, in der Appretur, ferner zum Kleben, zum Verdicken von Farben, in der Papierfabrikation, in Buntpapier- und Tapetendruckereien und zu vielen anderen Gebrauchszwecken. Medizinische Verwendung findet es zuweilen zu chirurgischen Verbänden.

Gummi arabicum besteht aus dem Calciumsalz und Kaliumsalz der *Arabinsäure*, $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$. Das Gummi arabicum wird von *Acacia mimosa* und *A. Senegal* bei kleinen Verwundungen der Rinde (häufig durch Ameisen hervorgerufen) ausgeschieden und bildet farblose bis braun gefärbte harte spröde Massen, die sich in Wasser zu einer schleimigen klebenden Flüssigkeit auflösen. In der Lösung bewirkt neutrales Bleiacetat keine Fällung, wohl aber basisches Bleiacetat. Auf Zusatz von Eisenchlorid erstarrt der Gummischleim zu einer schwer löslichen, braunen, gelatinösen Masse. Wird eine Lösung von Gummi arabicum mit Salzsäure und Alkohol versetzt, so scheidet sich die freie Arabinsäure als weiße amorphe Masse aus, die ge-

trocknet dem Gummi arabicum ähnlich ist und sich wie dieses in Wasser leicht löst.

Bei der Hydrolyse durch verdünnte Schwefelsäure liefert das Gummi arabicum hauptsächlich Galactose, bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure.

Das Kirschgummi enthält Metarabinsäure (Cerasin), $(C_6H_{10}O_5)_n$, die aus China stammende Pflanzengallerte *Agar-Agar* Pararabin (Gelose), $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Bassorin, $(C_6H_{10}O_5)_n$, Pflanzenschleim, bildet den Hauptbestandteil vieler Pflanzenschleime, z. B. des Traganthes, des Schleimes der Salepknollen, des Leinsamens, des Flohsamens, der Quittenkerne und anderer. Es unterscheidet sich von den Gummiarten dadurch, daß es in Wasser zwar stark aufquillt, sich aber nicht darin löst. — Das Kirschgummi ist ein Gemenge von Metarabinsäure und Bassorin; es quillt ebenfalls in Wasser nur auf.

c. Cellulose.

Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, bildet den Hauptbestandteil aller pflanzlichen Zellmembranen, ist also der Hauptbestandteil des Holzes, der Baumwolle, des Flachses, Hanfes, Papiere. Reine Cellulose stellt man am besten dar, indem man Baumwolle nacheinander mit Natronlauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther auszieht. Durch diese Lösungsmittel werden die in dem Rohprodukt enthaltenen Fremdstoffe entfernt. — Reine Cellulose ist rein weiß und besitzt eine ganze Reihe schätzenswerter Eigenschaften. Sie ist z. B. sehr aufsaugungsfähig, worauf ihre Verwendung zu Filtrierpapier, zu Wundverbänden etc. zurückzuführen ist. Sie ist ferner in Wasser, Alkohol, Äther, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, außerdem der Fäulnis nicht ausgesetzt. Alle diese Eigenschaften machen sie zu einem geradezu unentbehrlichen Material für wichtige Lebensbedürfnisse (Kleidung). Chemisch charakterisiert sich die Cellulose durch ihre Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferlösung (*Schweizersches* Reagens); beim Ansäuern der Lösung fällt die Cellulose wieder unverändert aus. Durch Jod wird sie nicht blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gibt sie große Mengen Oxalsäure. Beim trockenen Erhitzen der Cellulose entstehen die unter „Trockene Destillation des Holzes“ aufgeführten Produkte. Kurze Zeit hindurch mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, geht sie in Amyloid über, einen in Wasser löslichen Körper, der mit Jod eine violette Färbung gibt. Papier, welches durch kurze Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandelt ist, heißt Pergamentpapier. Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure geht sie in Hydrocellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n + xH_2O$, und schließlich in Traubenzucker über.

Holzcellulose. Große Mengen Cellulose werden gegenwärtig aus Holz dargestellt. Das möglichst astfreie Holz wird zerkleinert und mit Calciumbisulfitlösung unter Druck gekocht, wobei die Holzsubstanz gelöst wird, während die Cellulose ungelöst zurückbleibt. Diese Sulfitcellulose ist nach dem Auswaschen mit Wasser so rein weiß, daß sie direkt weiter verarbeitet werden kann, z. B. zu Papier.

Das lediglich durch Zerkleinern (Schleifen) von Holz gewonnene Produkt, welches also keiner Kochoperation unterzogen worden ist, heißt „Holzschliff“.

Behandelt man Cellulose mit starker Salpetersäure oder mit Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, oder Schwefelsäure und Salpeter, so erhält man Salpetersäureester der Cellulose, denen fälschlich die Namen von Nitrocellulosen beigelegt werden. Je nach der Wahl der Agentien erhält man Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften, die alle das gemein haben, daß sie mit furchtbarer Kraft explodieren. Dinitrocellulose, $C_6H_8(NO_3)_2O_3$, ist in alkoholhaltigem Äther löslich und dient unter dem Namen „Colloxylin“ zur Darstellung von Kollodium. Trinitrocellulose, $C_6H_7(NO_3)_3O_2$, ist in Äther unlöslich und findet unter den Namen „Schießbaumwolle“ oder „Pyroxylin“ in der Sprengtechnik Verwendung.

Collodium, Kollodium. 400 T. roher Salpetersäure werden mit 1000 T. roher Schwefelsäure in einem irdenen oder Porzellengefäß vorsichtig gemischt. Nachdem die Mischung auf 20° erkaltet ist, drückt man in dieselbe 55 T. gereinigter Baumwolle hinein und läßt das Ganze 24 Stunden lang bei 15 – 20° stehen. Darauf bringt man die Mischung auf einen Trichter und überläßt sie 24 Stunden lang sich selbst, damit der Säureüberschuß abtropfen kann. Nach dieser Zeit wird die auf dem Trichter zurückgebliebene Kollodiumwolle in viel Wasser gebracht und so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagiert, hierauf gepreßt und bei 25° getrocknet.

Die Darstellung ist womöglich in der warmen Jahreszeit vorzunehmen, um das Trocknen in der Sonnenwärme ausführen zu können, da dasselbe, in Trockenschränken vorgenommen, eine sehr gefährliche Operation ist. — Das erhaltene Produkt ist Colloxylin oder Dinitrocellulose, $C_6H_8(NO_3)_2O_3$.

Zur Darstellung von Kollodium löst man 2 T. Colloxylin in einer Mischung von 42 T. Äther und 6 T. Alkohol durch Schütteln auf. Geringe Mengen höher nitrierter Verbindungen bleiben beim Absetzen ungelöst als Bodensatz zurück.

Das Kollodium hinterläßt beim Verdampfen ein sogenanntes Kollodiumhäutchen, welches der Haut stark anhaftet. Es dient daher in der Medizin, um die Luft von Wunden oder Körperteilen abzuschließen. In großen Mengen wird es in der Photographie, ferner zur Anfertigung der sogenannten Kollodiumballons benützt. Wie alle Äther enthaltenden Präparate ist auch das Kollodium sehr feuergefährlich und erfordert daher bei seiner Handhabung größte Vorsicht.

Pyroxylin wird durch Einwirkung höchst konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle erhalten und eignet sich seiner Unlöslichkeit in Äther wegen nicht zur Kollodiumbereitung. — Es wird, wie schon bemerkt, als Sprengmittel gebraucht, z. B. zur Füllung von Torpedos. Es ist übrigens eine sehr gefährliche Verbindung, da sie nicht bloß durch Druck und Schlag, sondern bisweilen sogar ohne jede äußere Veranlassung explodiert.

Rauchloses Pulver wird dargestellt, indem Pyroxylin und Pikrinsäure mit Hilfe gewisser Lösungsmittel, z. B. Kampher, Naphthalin u. dergl., in eine homogene Masse verwandelt und in Blättchenform gebracht werden.

Kunstseide ist in feine strukturlose Fäden verwandelte Cellulose. Sie wird besonders nach drei verschiedenen Methoden dargestellt.

I. Kollodiumverfahren. Konzentriertes Kollodium wird durch sehr feine Öffnungen gepreßt und der entstehende Faden durch Einwirkung von Ammoniak oder Alkalien entnitrirt, d. h. der Salpetersäureester der Cellulose wird zerlegt, so daß sich wieder Zellulose bildet.

II. Kupferoxydammoniakverfahren. Eine Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak (Schweizers Reagens) wird ebenfalls durch feine Öffnungen gepreßt und der Faden in verdünnte Säure gebracht, wodurch die Cellulose wieder unlöslich ausgeschieden wird.

III. Xanthogenatverfahren. Wird Cellulose mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge behandelt, so bildet sich eine dem xanthogensauren Kalium vergleichbare lösliche Verbindung (s. S. 411), die wie die Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak zu Fäden verarbeitet wird.

Gärung.

Eine Reihe der beschriebenen Kohlenhydrate haben wir als g ä r u n g s f ä h i g bezeichnet. Unter Gärungsfähigkeit verstehen wir besonders die Zerlegbarkeit eines Kohlenhydrates in Alkohol und Kohlendioxyd, bewirkt durch das von der Hefe erzeugte Ferment, die *Zymase*. Außer der schon besprochenen alkoholischen Gärung (s. S. 319) kennen wir noch eine Reihe anderer Gärungsvorgänge, welche sich wie die Alkoholgärung besonders auf die Kohlenhydrate erstrecken und welche große praktische Bedeutung besitzen.

Solche Gärungsvorgänge werden durch die Lebenstätigkeit gewisser niederer Lebewesen (Sproßpilze und Spaltpilze) hervorgerufen, wobei diese wahrscheinlich sogenannte *Fermente* erzeugen, die dann die chemische Umsetzung bewirken. Sicher nachgewiesen ist die Bildung eines solchen Fermentes bei dem Hefepilz.

In der Regel sind die durch eine Gärung erzeugten Stoffe einfacher zusammengesetzt als der vergorene Stoff. In diesem Falle wird durch die Gärung ein *A b b a u* einer Verbindung bewirkt. In einigen Fällen findet aber bei einer Gärung auch ein *A u f b a u* einer höheren Verbindung aus einer niederen statt. So wird aus *Milchsäure*, $C_3H_6O_3$, unter geeigneten Bedingungen *Buttersäure*, $C_4H_8O_2$, gebildet. Je nach der Natur des Gärungserregers können sich aus demselben Ausgangsstoff die verschiedensten Stoffe bilden. Zucker kann z. B. Alkohol, aber auch Milchsäure oder Buttersäure und andere Fettsäuren geben.

Je nach dem bei der Gärung entstehenden Hauptprodukt unterscheidet man *alkoholische* oder *geistige Gärung*, *essigsäure*, *milchsäure*, *buttersäure*, *schleimige* etc. Gärung. Am besten von allen ist die *alkoholische Gärung* untersucht (s. S. 319). Außer Alkoholen (*Äthylalkohol*, *Amylalkohol*) entstehen besonders die *einbasischen Fettsäuren* durch Gärungsvorgänge.

Auf den günstigen Verlauf jeder Gärung sind folgende Punkte von Einfluß. Die zu vergärenden Flüssigkeiten dürfen nicht zu konzentriert sein. So vergärt z. B. eine dünne Zuckerlösung sehr leicht, während eine konzentrierte, wie *Sirupus simplex*, fast unbegrenzt haltbar ist. — Die Temperatur muß in gewissen Grenzen liegen. Im allgemeinen verlaufen alle Gärungen am günstigsten zwischen 15 und 35°. Unter 0° und über 100° hört jede Gärung auf. Von günstigem Einflusse auf die Gärung ist ferner die Anwesenheit sogenannter *Nährstoffe*, z. B. phosphorsaurer Salze und Ammoniumsalze. — Schädlich beeinflußt bezw. aufgehoben wird sie durch Anwesenheit gewisser Chemikalien, die die Gärungserreger abtöten. Zu diesen gehören *Arsenige Säure*, *Quecksilberchlorid*, *Chlorzink*, *Phenole*, *Salicylsäure*, *Benzoesäure*, *Zimtsäure*, *Borsäure* u. a. m.

Essigsäuregärung. Dünne alkoholische Flüssigkeiten werden durch den Pilz *Bacillus acidi acetic* oder *Mycoderma aceti* in Essigsäurelösungen umgewandelt. Die Gärung erfolgt am besten zwischen 20—25°. Sollen zucker- oder stärkehaltende Materialien auf Essigsäure verarbeitet werden, so muß der Essigsäuregärung die alko-

holische Gärung vorausgehen. — Bei längerem Zutritt von Luft zu dünnen Essigsäurelösungen treten in diesen die sogenannten Essigälchen, *Anguillulae Aceti*, als Trübung auf. Dieselben verbrauchen Essigsäure und vermindern den Gehalt der Lösungen. — Zusatz von Alkohol oder Erwärmen auf 80° macht ihrem Dasein ein Ende.

Milchsäuregärung findet unter dem Einfluß eines stäbchenförmigen Spaltpilzes *Bacillus Acidi lactici*, namentlich bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen (Casein) statt. Die Glycosen vergären direkt zu Milchsäure, $C_6H_{12}O_6 = 2 C_3H_6O_3$. Die Glieder der Rohrzuckergruppe müssen vorher (durch Weinsäure) in Glycosen übergeführt werden. Die Gärung verläuft am besten zwischen 30 und 35°, Bedingung ist, daß die Flüssigkeit bis zu Ende schwach alkalisch gehalten wird (durch ZnO , CO_3HNa), da sonst Buttersäuregärung eintritt.

Buttersäuregärung findet häufig statt im Anschluß an Milchsäuregärung. Sie wird durch einen vom Milchsäurebazillus verschiedenen, gleichfalls stäbchenförmigen Spaltpilz, *Bacillus butyricus*, bedingt und verläuft am besten zwischen 40 und 50° unter Luftabschluß.

Eine weitere Art von Spaltpilzen erzeugt aus Milchsäure, sowie auch aus Zuckerarten normale Valeriansäure, C_4H_9COOH , und Propionsäure, C_2H_5COOH , daneben kleine Mengen von Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure.

Schleimige Gärung. Traubenzucker wird durch diese Gärung in Mannit, Milchsäure und eine ungemein schleimige Substanz verwandelt. Diese Gärung wird bedingt durch die Tätigkeit des Pilzes *Bacterium gelatinogenum* oder *B. gummosum*. Digitalis-Infusa, ferner dünne Zuckerlösungen, namentlich Limonaden (*Limonade purgative* u. a.) werden bisweilen Opfer dieser Gärung und bilden dann eine kaum aus den Gefäßen fließende Gallerte, welche sich in meterlange Fäden ziehen läßt.

Die trockne Destillation des Holzes und der Steinkohlen.

1. Holzdestillation. Zerkleinertes Holz (besonders Buchenholz) wird in eisernen Retorten erhitzt. Hierbei bilden sich 4 Produkte: 1. Holzgas; 2. ein wäßriges Destillat (roher Holzessig); 3. Holzteer und 4. Holzkohle, welche in den Retorten zurückbleibt. Das Holzgas besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen (Methan, Äthylen, Acetylen) mit Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff. Verwendung findet das Holzgas in den Fabriken selbst zum Heizen der Retorten und zur Beleuchtung. Der rohe Holzessig besteht aus einem Gemisch von Wasser mit Methylalkohol, Aceton und Essigsäure. Nebenbei enthält der Holzessig noch sogenannte empyreumatische Stoffe, welche die braune Farbe und den brenzlichen Geruch bedingen. Der rohe Holzessig dient zur Gewinnung von Methylalkohol, Aceton und Essigsäure (s. diese).

Der Holzteer, eine dicke schwarzbraune Flüssigkeit, enthält eine große Zahl der verschiedensten Verbindungen, besonders Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe und Phenole. Im Gegensatz zum Steinkohlenteer enthält der Holzteer keine Basen wie Anilin und seine Homologen. Verwendung findet der Holzteer zur Gewinnung von Kreosot (s. dieses). Ferner zum Anstrich von Holz, zum Teeren von Tauwerk auf Schiffen etc.

2. Steinkohlendestillation. Fabrikation von Leuchtgas und Kokerei.

Werden Fettkohlen, d. h. wasserstoffreiche Steinkohlen in eisernen Retorten oder in gemauerten, geschlossenen, sogenannten Koksöfen erhitzt,

so erhält man wie bei der Holzdestillation vier Produkte: 1. Steinkohlengas; 2. ein wäßriges Destillat; 3. Steinkohlenteer; 4. Koks.

Bei der Kokerei legte man früher nur Wert auf die Gewinnung von Koks, neuerdings sucht man aber auch die übrigen Produkte auszunutzen. Das Steinkohlengas dient in den Kokereien als Heizgas, bei der Leuchtgasfabrikation ist es das Hauptprodukt.

Das aus den Retorten kommende Gas wird zuerst durch Waschen mit Wasser gereinigt, wobei sich auch das bei der Destillation der Kohlen auftretende Wasser verdichtet. Während nun das wäßrige Destillat der Holzdestillation sauer ist und reichliche Mengen von Essigsäure enthält, ist das Gaswasser alkalisch und enthält beträchtliche Mengen von Ammoniak. Das Gaswasser ist fast die einzige Quelle zur Gewinnung von Ammoniak und Ammoniumsalzen.

Außer durch Waschen mit Wasser wird das Leuchtgas noch weiter gereinigt, um es von Schwefelwasserstoff und anderen Schwefelverbindungen und von Cyanwasserstoff zu befreien. Zu diesem Zwecke wird das Gas durch Behälter geleitet, welche die sogenannte Gasreinigungsmasse enthalten. Diese ist ein Gemenge von Eisenvitriol oder von gepulvertem Raseneisenerz mit Kalk und Sägespänen. Letztere dienen zum Auflockern der Masse. Der wirksame Bestandteil der Masse ist Eisenhydroxydul oder Eisenhydroxyduloxyd. Die gebrauchte Gasreinigungsmasse ist eine wichtige Quelle für die Gewinnung von Cyanverbindungen. Das Leuchtgas enthält als Hauptbestandteile Wasserstoff (40—50 Proz.) und Methan (35—40 Proz.), daneben enthält es etwa 5 Proz. Kohlenoxyd und etwa ebensoviel Äthylen und andere Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe. Ferner enthält es kleine Mengen von Kohlendioxyd, Stickstoff und Sauerstoff.

Der Steinkohlenteer enthält eine große Zahl von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, sowie Kohlenwasserstoffe mit mehrgliedrigen Ringsystemen und Abkömmlinge dieser Kohlenwasserstoffe, besonders Phenole und Aminderivate (s. S. 435).

Carboeyklische Verbindungen.

Bei den bisher besprochenen organischen Verbindungen haben wir es nur mit offenen Kohlenstoffketten zu tun gehabt, in wenigen Fällen allerdings auch mit geschlossenen Ketten, bei denen aber die Schließung der Kette durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome erfolgt war, wie z. B. beim Bernsteinsäureanhydrid oder bei den Xanthinbasen.

Es gibt nun zahlreiche Verbindungen, denen eine geschlossene Kohlenstoffkette oder ein Kohlenstoffring zu Grunde liegt, und zwar gibt es Kohlenstoffringe mit 3, 4 und 5, besonders mit 6, selten mit 7 und mehr Kohlenstoffatomen. Auch doppelte und dreifache Ringsysteme kommen vor.

Alle Verbindungen mit Kohlenstoffringen bezeichnen wir als *carbocyclische Verbindungen*.

Sind in diesen Verbindungen die Kohlenstoffatome alle nur mit je einer Valenz verbunden, so sind die Verbindungen gesättigt und in ihren Eigenschaften den Verbindungen der Methanreihe ähnlich. Die hierher gehörenden Kohlenwasserstoffe werden als *cyklische Grenzkohlenwasserstoffe* oder *Cykloparaffine* bezeichnet, weil sie mit den eigentlichen Paraffinen oder Grenzkohlenwasserstoffen viel mehr Ähnlichkeit besitzen als mit den ihnen isomeren Olefinen.

Cykloparaffine.

Trimethylen, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$, ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, durch Druck und Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar.

Tetramethylen ist noch nicht bekannt.

Pentamethylen, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, ist eine farblose, dem Benzin ähnliche Flüssigkeit, welche bei 50° siedet.

Hexamethylen, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, Hexahydrobenzol, Naphthen, entsteht durch Reduktion des Benzols. Es ist eine benzinähnliche Flüssigkeit, die bei 81° siedet.

Heptamethylen, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, Suberan, ist eine farblose, bei 117° siedende Flüssigkeit.

Ein Abkömmling des Suberans ist das

Suberon, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$, Ketoheptamethylen. Dasselbe entsteht durch trockene Destillation von suberinsaurem Calcium, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COO} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COO} \end{array} \text{Ca}$, welches dabei in Calciumcarbonat und Suberon zerfällt. Das Suberon ist eine bei 180° siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit.

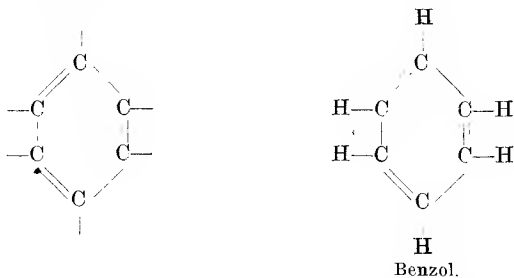
Derivate des Benzols.

Wie schon erwähnt (s. S. 289) leitet sich eine große Klasse organischer Verbindungen von einem Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6 , dem Benzol, ab.

Über die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes gibt es verschiedene Ansichten. Die allgemeinste Gültigkeit hat die 1865 von *Kekulé* aufgestellte Formel erlangt, weil sie die Konstitution weitaus der meisten der bisher

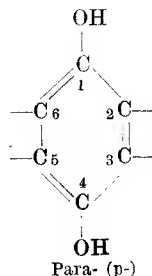
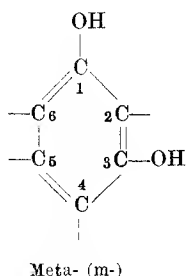
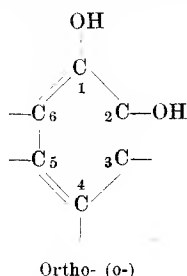
bekannten Abkömmlinge des Benzols genügend erklärt, und wichtige Verhältnisse der Benzolderivate (z. B. Isomerien bei Substitutionsprodukten) sehr klar zum Ausdruck zu bringen gestattet.

Kekulé nimmt an, daß sechs Kohlenstoffatome sich ringförmig, und zwar abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten aneinander lagern. Es entsteht so ein Kohlenstoffskelett mit sechs freien Affinitäten. Werden dieselben durch sechs Wasserstoffatome gesättigt, so gelangen wir zu dem Kohlenwasserstoff C_6H_6 , zum Benzol.



Von dem Benzol leiten sich nun die zahlreichen Derivate dadurch ab, daß die Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden. So können z. B. an Stelle der H-Atome in das Benzol eintreten: Halogenatome, (Cl, Br, J), ferner Hydroxylgruppen, — OH, Nitrogruppen, — NO₂, Amidogruppen, — NH₂, der Schwefelsäurerest, — SO₃H, Radikale der Fettreihe, z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl- etc. Gruppen. Wir sehen auf den ersten Blick, daß eine Fülle von Derivaten möglich ist, umsomehr, als ja nicht bloß ein H-Atom vertretbar ist, vielmehr alle sechs Wasserstoffatome des Benzols ersetzt werden können. — Aus diesem Grunde werden wir auch Isomerien der Benzolderivate zu erwarten haben. Beispielsweise wird ein Dimethylbenzol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung zweier H-Atome durch zwei Methylgruppen entstanden ist, isomer sein mit dem Äthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung eines H-Atomes durch den Äthylrest C₂H₅ entsteht, denn beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C₈H₁₀. — Es kommt aber bei den Benzolderivaten noch eine andere Art von Isomerie hinzu, die als *Stellungs- oder Ortsisomerie* bezeichnet wird. Ersetzen wir nur ein H-Atom im Benzol durch irgend einen anderen Rest, so ist nur ein Derivat möglich; alle sechs Wasserstoffatome sind in dieser Hinsicht gleichwertig. Anders aber liegt die Sache, sobald noch ein zweites H-Atom substituiert wird; in diesem Falle entstehen je nach der Stellung, welche die beiden substituierenden Gruppen zueinander einnehmen, Körper von verschiedenen Eigenschaften. Und zwar sind für Disubstitutionsprodukte drei Fälle möglich. Um diese klarer zur Anschauung zu bringen, sollen die H-Atome des Benzols weggelassen und die einzelnen Kohlenstoffatome numeriert werden.

Nehmen wir beispielsweise an, zwei Hydroxylgruppen träten substituierend ein, und die zuerst eintretende befände sich an dem mit 1 bezeichneten C-Atom. Dann entstehen, je nachdem die zweite Hydroxylgruppe an das mit 2, 3 oder 4 bezeichnete Kohlenstoffatom tritt, drei verschiedene Dioxybenzole, welche man durch die Bezeichnung als Ortho-, Meta-, Para-Dioxybenzol unterscheidet.



Mehr Isomerien sind nicht möglich, weil die Stellung 1:2 die gleiche ist wie 1:6*), und die Stellung 1:3 die gleiche wie 1:5. Somit sind also für Disubstitutionsprodukte folgende Fälle möglich:

$$\begin{aligned} 1:2 (1:6) &= \text{Ortho-} \\ 1:3 (1:5) &= \text{Meta-} \\ 1:4 &= \text{Para-} \end{aligned}$$

Diese Isomeren zeigen im allgemeinen ein sehr ähnliches chemisches Verhalten, unterscheiden sich aber meist durch Verschiedenheit des Aggregatzustandes, des Siede- und Schmelzpunktes u. s. w.

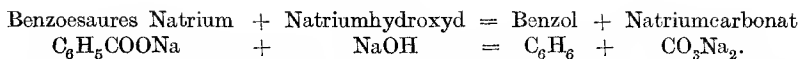
Bei Trisubstitutionsprodukten komplizieren sich die Verhältnisse noch mehr, namentlich wenn die substituierenden Gruppen untereinander verschieden sind. Man ist daher übereingekommen, in diesen Fällen den Ort der Substitution durch Ziffern zu bezeichnen, welche den betreffenden Gruppen beigelegt werden.

Sind bei drei für H-Atome eingetretenen Atomen oder Atomgruppen die drei unter sich gleich, so gibt es drei verschiedene Möglichkeiten; sind zwei gleich und das dritte von den anderen verschieden, so sind sechs Fälle möglich, und wenn alle drei voneinander verschieden sind, gibt es zehn mögliche Fälle.

Kohlenwasserstoffe.

Benzol, C_6H_6 , *Benzolum*, Steinkohlenbenzin, entsteht beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren, $3 C_2H_2 = C_6H_6$, und ist stets im Steinkohlenteer enthalten. Es entsteht ferner beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Natronkalk.

*) Da die C-Atome 1 und 2 miteinander einfach, 1 und 6 aber doppelt miteinander verbunden sind, müßten eigentlich zwei verschiedene Orthoderivate möglich sein, was aber nicht der Fall ist. Es ist dies einer der wenigen Fälle, wo die Kekulé'sche Benzolformel im Stiche läßt.



Praktisch wird es gewonnen durch Destillation des Steinkohlenteeres (s. S. 431). Die Destillationsprodukte des Steinkohlenteeres werden zunächst in drei verschiedenen Fraktionen aufgefangen. Leichtöl nennt man die bis 180° übergelenden Anteile, die leichter als Wasser sind. Die zwischen 180—250° übergelenden Anteile sind schwerer als Wasser und führen darum den Namen Schweröl. Zwischen 250 und 400° destilliert ein grünlich gefärbtes Produkt, welches Grünöl (oder Anthracenöl) genannt wird.

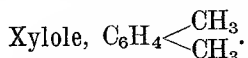
In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Bestandteile aufgeführt, welche in den einzelnen Fraktionen enthalten sind. Der Destillationsrückstand findet zur Fabrikation von Dachpappe Verwendung (Steinkohlenpech).

| Leichtöl bis 180° | Schweröl 180—250° | Grünöl 250—400° |
|----------------------|----------------------|--------------------|
| Benzol | Phenol | Anthracen |
| Toluol | Kresol | Phenanthren |
| Xylol | Anilin | Pyren |
| | Toluidin | Chrysen. |
| | Naphthalin | |

Das Leichtöl wird zunächst nochmals destilliert, das Destillat, um die basischen und sauren Anteile zu entfernen, mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt, schließlich mit Wasser gewaschen und wiederholten sorgfältigen fraktionierten Rektifikationen aus sogenannten Kolonnenapparaten unterworfen. Dieselben sind nach dem Prinzip der Alkoholdephlegmatoren konstruiert und gestatten eine fast vollkommene Trennung von Benzol, Toluol und Xylol auf Grund ihrer verschiedenen Siedepunkte.

Das Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 80,5° siedet und bei 0° zu einer weißen Kristallmasse erstarrt (Petroleumbenzin erstarrt nicht). Das erstarrte Benzol schmilzt wieder bei 5°. Das spezifische Gewicht ist 0,88. Entzündet brennt Benzol mit leuchtender, rußender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge. Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze, Schwefel, Phosphor und Jod. Von den durch Destillation des Petroleums gewonnenen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (Benzin, Petroleumäther) unterscheidet es sich dadurch, daß es durch Salpetersäure in Nitrobenzol übergeführt wird, welches an seinem bittermandelölähnlichen Geruch erkannt wird. — Es dient in der Technik in ausgedehntestem Maßstabe zur Gewinnung der Ausgangsmaterialien für organische Farbstoffe, namentlich zur Darstellung von Nitrobenzol und Anilin.

Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$, hat seinen Namen daher, daß es zuerst bei der Destillation von Tolu balsam erhalten wurde. In großen Mengen wird es gewonnen durch fraktionierte Destillation des Leichtöles. Es ist dem Benzol äußerlich sehr ähnlich, siedet jedoch erst bei 111° und erstarrt noch nicht bei — 20°. Bei der Oxydation liefert es Benzoesäure.



Die drei möglichen Xylole sind im Leichtöl enthalten und bilden zusammen das durch fraktionierte Destillation desselben gewonnene Rohxylol.

Die Trennung der drei Xylole durch Destillation ist nicht möglich, jedoch kann jedes für sich synthetisch rein dargestellt werden.

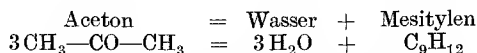
| | | | |
|-------------|-----------------------|-------|-----------|
| Ortho-Xylol | $C_6H_4(CH_3)_2[1:2]$ | S.-P. | 142—143° |
| Meta-Xylol | $C_6H_4(CH_3)_2[1:3]$ | S.-P. | 137° |
| Para-Xylol | $C_6H_4(CH_3)_2[1:4]$ | S.-P. | 136—137°. |

Die Xylole sind dem Benzol und Toluol sehr ähnliche Flüssigkeiten. Bei der Oxydation geben sie die drei Phtalsäuren.

Trimethylbenzole, C_9H_{12} oder $C_6H_3(CH_3)_3$.

Hemimellithol, $C_6H_3(CH_3)_3$ [1, 2, 3], ist ebenfalls im Leichtöl enthalten. Es siedet bei 175°.

Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$ [1, 3, 5], entsteht durch Kondensation von Aceton;



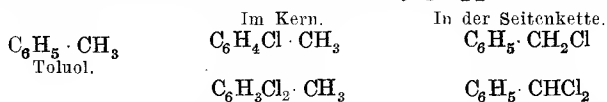
Es ist ferner in den hochsiedenden Anteilen des Leichtöles enthalten und wird aus diesen gewonnen. Es ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, die bei 164° siedet.

Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$ [1, 3, 4], ist ebenfalls im Leichtöl enthalten und siedet bei 170°.

Cymol, $C_6H_4\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ (1), Methyl-Isopropylbenzol, ist im römischen Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) enthalten und bildet eine angenehm riechende, bei 176° siedende Flüssigkeit.

Halogenderivate.

Die Ersetzung der Wasserstoffatome durch Halogenatome gelingt bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe leichter als bei den Fettkohlenwasserstoffen, und zwar kann bei den Homologen des Benzols die Substituierung durch Halogene sowohl im Benzolkern als auch in den Seitenketten stattfinden. Beim Toluol z. B. können ein Chloratom oder mehrere Chloratome entweder in den Kern oder in die Methylgruppe eintreten.

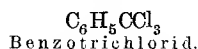
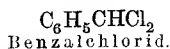
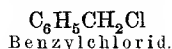


Die Chlor- und Bromderivate lassen sich durch einfache Einwirkung von Chlor oder Brom auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe darstellen, die Jodderivate dagegen sind nur auf Umwegen zu erhalten.

Bei der Chlorierung oder Bromierung von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten hat man es sogar in der Hand, das Chlor oder Brom in den Kern oder in die Seitenkette eintreten zu lassen. — In der Kälte nämlich treten die Halogene vorzugsweise in den Kern, beim Erwärmen dagegen fast ausschließlich in die Seitenkette ein. In den Kern eingetretene Chlor- und Bromatome sitzen ungemein fest, sie lassen sich kaum ohne Zerstörung der

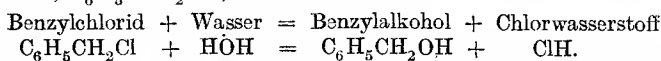
Molekel wieder entfernen (sie sind wenig reaktionsfähig); die in den Seitenketten befindlichen sind dagegen ebenso reaktionsfähig wie die Halogenatome der Fettverbindungen. Sie können z. B. durch den Amidrest, die Hydroxylgruppe, die Cyangruppe u. s. w. mit Leichtigkeit ersetzt werden.

Von den Derivaten dieser Reihe haben für uns namentlich die Chlor-
derivate des Toluols, $C_6H_5CH_3$, Interesse, bei denen die Chloratome in der Seitenkette stehen.

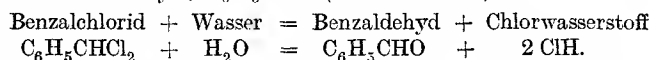


Diese entstehen alle dadurch, daß man Chlor in siedendes Toluol einleitet; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man einfach, zweifach oder dreifach chloriertes Toluol.

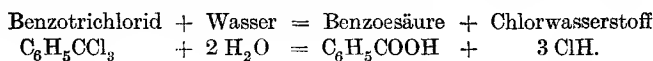
Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, ist eine bei 176° siedende, hellgelbe Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig zu Tränen reizen. Durch Einwirkung von Wasser geht es in Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, über.



Benzalchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, Benzylidenchlorid, ist eine farblose, ungemein stechend riechende, bei 206° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° liefert es Benzaldehyd, C_6H_5CHO (Bittermandelöl).



Benzotrichlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_3$, ist eine bei 213° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Wasser Benzoesäure liefert.



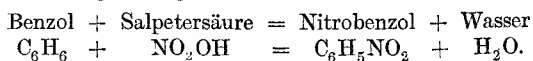
Nitroderivate.

Fast alle Derivate des Benzols haben das gemeinsam, daß sie bei Einwirkung von Salpetersäure leicht Wasserstoffatome gegen die Nitrogruppe, — NO_2 , austauschen. Die Reaktion — Nitrierung — erfolgt in vielen Fällen schon in der Kälte, bisweilen muß sie durch Erwärmen unterstützt werden. In der Regel wird nur ein H-Atom durch die Nitrogruppe ersetzt, da das dabei gebildete Wasser die Salpetersäure verdünnt und so zum weiteren Nitrieren ungeeignet macht. Benützt man jedoch zum Nitrieren ein Gemisch von 1 T. konzentrierter Salpetersäure und 2 T. Schwefelsäure, sogenannte „Nitriersäure“, so bindet die Schwefelsäure das gebildete Wasser und es gelingt dann, z w e i, auch d r e i Nitrogruppen einzuführen. In jedem Falle aber erfolgt die Ersetzung durch Nitrogruppen nur bei den Wasserstoffatomen des Benzolkerns; die mit diesem verbundenen Seitenketten (Alkylreste) werden nicht nitriert, ebensowenig wie sich Methanderivate durch Salpetersäure in Nitroverbindungen überführen lassen.

Die Nitrierung wird praktisch in der Weise ausgeführt, daß man in die gut abgekühlte konzentrierte Salpetersäure oder Nitriersäure den zu nitrierenden Körper tropfenweise unter Umrühren einträgt. Die gebildete Nitro-

verbindung löst sich in den meisten Fällen in dem konzentrierten Säuregemisch auf, scheidet sich aber beim Eingießen in eine genügende Menge kalten Wassers unlöslich ab und wird durch Destillation oder Umkristallisieren rein erhalten. Durch naszierenden Wasserstoff werden die Nitroverbindungen in Amidoderivate übergeführt. Viele Nitrokörper haben die Neigung, durch Druck, Schlag oder Erhitzen zu explodieren und müssen daher vorsichtig behandelt werden.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, Mirbanöl, entsteht durch langsames Eintragen von Benzol in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure.



Das Reaktionsprodukt wird in viel kaltes Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Nitrobenzol mit Wasser gewaschen. Da sich stets etwas Dinitrobenzol bildet, welches beim Destillieren über freiem Feuer zu Explosionen Veranlassung geben könnte, so destilliert man das Rohprodukt mit einem Dampfstrom, wobei Dinitrobenzol zurückbleibt. Das übergegangene Nitrobenzol wird vom Wasser getrennt, mit Calciumchlorid entwässert und nochmals über freiem Feuer vorsichtig rektifiziert.

Es bildet eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 205° siedet und nach Bittermandelöl riecht. Der letztere Umstand hat zur Folge gehabt, daß man es fälschlich vielfach künstliches Bittermandelöl nennt, obgleich es mit diesem in seiner Zusammensetzung nur wenig gemein hat. Bei der Reduktion geht das Nitrobenzol in Anilin über (s. S. 440).

In der Technik dient es zur Darstellung von Anilin und unter dem Namen Mirbanessenz zum Parfümieren von Seife etc. — Die Dämpfe erzeugen eingeatmet heftige Kopfschmerzen.

Dinitrobenzole, $C_6H_4(NO_2)_2$.

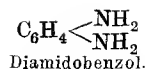
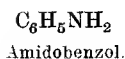
Beim Nitrieren von Benzol mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen Gemische von Ortho-, Meta-, Para-Dinitrobenzol, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Die Hauptmenge bildet das Meta-Dinitrobenzol. Sie kristallisieren sämtlich in farblosen, geruchlosen Nadeln und unterscheiden sich voneinander durch die verschiedenen Schmelzpunkte.

Nitrotoluole, $C_6H_4\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \\ NO_2 \end{smallmatrix}$. Es gibt 3 isomere Nitrotoluole (Ortho-, Meta- und Para-).

Durch Nitrieren von Toluol mit rauchender Salpetersäure entsteht vorzugsweise flüssiges, dem Mirbanöl sehr ähnliches Ortho-Nitrotoluol und außerdem festes Para-Nitrotoluol. Beide können durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Bei der Reduktion liefern die Nitrotoluole die Toluidine.

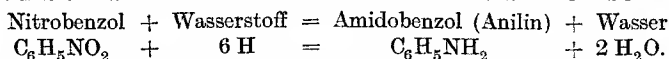
Amidoderivate.

Die Amidverbindungen leiten sich vom Benzol durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Amidgruppen — NH_2 ab.



Die Ersetzung kann auch in den Seitenketten erfolgen, für uns haben indes nur die im Kern substituierten Derivate Interesse.

Die Darstellung der Amidokörper geschieht fast ausschließlich durch Reduktion der zugehörigen Nitroverbindungen. Jede Nitrogruppe kann durch Reduktion in die Amidogruppe umgewandelt werden. Praktisch geschieht dies, indem man die Nitrokörper in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und Salzsäure einträgt. Die Reduktion wird unter Umständen durch Erwärmen befördert.



Das Reaktionsprodukt enthält neben dem salzsauren Salz der Amidoverbindung Zinnchlorür. Das Zinn fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür heraus, dampft das Filtrat bis zum Kristallisieren ein und zersetzt das erhaltene salzsaure Salz durch Natronlauge. Dadurch wird die Amidoverbindung in Freiheit gesetzt und kann nun gesammelt und (meist durch Dampfdestillation) gereinigt werden.

Alle Amidoverbindungen haben basischen Charakter. Sie geben, wie das Ammoniak, Salze durch direkte Addition an Säuren, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{ClH}$ salzsaures Anilin oder Anilinchlorhydrat.

Aus den Salzen werden die freien Basen durch stärkere Basen, KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ etc., wieder abgeschieden.

Bei der Einwirkung salpetriger Säure verhalten sie sich abweichend von den Aminen der Fettreihe. Während bei diesen durch salpetrige Säure direkt die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird, wobei Alkohole entstehen, bilden sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoderivate der aromatischen Reihe in der Kälte zunächst die Diazoverbindungen (s. S. 444).

Beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung gehen die Diazoverbindungen unter Stickstoffabscheidung in die entsprechenden Hydroxylderivate (die Phenole) über (s. S. 446).

Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, *Anilinum*, Amidobenzol, Phenylamin, wurde zuerst von *Unverdorben* durch Destillation von Indigo dargestellt und erhielt von dem portugiesischen Worte *Anil* (Indigo) seinen Namen. Später wurde es unter den Destillationsprodukten des Steinkohlenteeres gefunden und schließlich durch Reduktion von Nitrobenzol dargestellt.

Die fabrikmäßige Gewinnung von Anilin geschieht dadurch, daß Nitrobenzol der Einwirkung eines Wasserstoff entwickelnden Gemisches von Salzsäure und Eisen unterworfen wird.

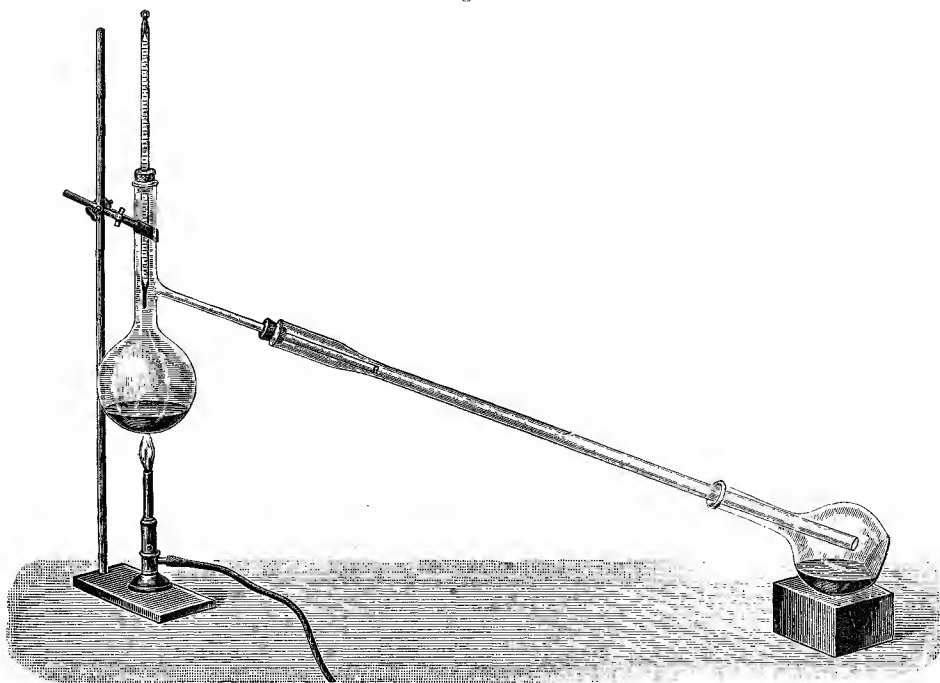
Das gebildete salzsaure Anilin wird durch Ätzkalk in freies Anilin übergeführt und dieses durch gespannte Wasserdämpfe abdestilliert. Das Anilin ist eine ölige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem

Geruche; es siedet bei 184° . In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther und Chloroform. Durch Einwirkung von Luft und Licht nimmt es eine dunkle Färbung an, durch Rektifikation über metallischem Natrium kann es aber leicht wieder rein erhalten werden; seine Lösung in Wasser wird durch Chlorkalklösung purpurviolett gefärbt. Beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge gibt es die Isonitrilreaktion (s. Chloroform S. 311). Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Anilin eine Base, welche wie das Ammoniak durch direkte Addition mit Säuren Salze gibt, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{ClH}$ salzsaures Anilin und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$ schwefelsaures Anilin.

Diese Salze des Anilins sind ein Reagens auf Holzstoff, der durch wäßrige Lösungen der Anilinsalze gelb gefärbt wird (Nachweis von Holzstoff in Papier etc.).

Technisch findet das Anilin Verwendung zur Darstellung vieler organischen Verbindungen, namentlich von Farbstoffen, z. B. zur Fabrikation der Rosaniline (Fuchsine), des Diphenylaminblau, des Anilinschwarz, ferner zur Darstellung von Chinolinderivaten und Chinaldin.

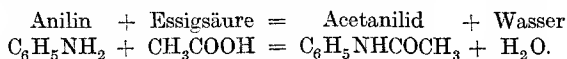
Fig. 37.



Die H-Atome der NH_2 -Gruppe der Amidverbindungen sind durch Alkyl- und Arylgruppen*) sowie durch Säurereste ersetzbar. In letzterem Falle werden die entstandenen Verbindungen als Anilide bezeichnet.

*) Die Radikale der Benzolkohlenwasserstoffe werden als Arylgruppen bezeichnet.

Acetanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{COCH}_3)$, *Acetanilidum*, Antifebrin, entsteht durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms der NH_2 -Gruppe im Anilin durch den Essigsäurerest (Acetylrest) CH_3CO . Dargestellt wird es durch längeres Erhitzen gleicher Teile Anilin und Eisessig und darauffolgende Destillation oder Umkristallisieren aus Wasser.



Die Darstellung des Acetanilids ist für den Anfänger sehr lehrreich und soll deshalb ausführlicher beschrieben werden.

Darstellung. Das Anilin des Handels ist häufig nicht rein. Es ist meist infolge von Oxydation dunkel gefärbt und enthält auch oft Toluidine. Es muß deshalb einer Reinigung unterworfen werden, die man mit Hilfe des durch Fig. 37 wiedergegebenen Destillationsapparates ausführt.

An Stelle des Kolbens läßt sich auch eine Retorte verwenden. Als Kühler dient ein einfaches, nicht zu enges Glasrohr. Man erhitzt mit freier Flamme und fängt das bei 180 — 186° übergehende Destillat für sich auf. Niedriger siedende Anteile (meist aus Wasser bestehend) und die in dem Destillierkolben verbleibenden höher siedenden Anteile werden verworfen.

Das so gereinigte Anilin wird mit dem gleichen Gewicht Eisessig vermischt und das Gemisch in einem Kolben auf dem Sandbade oder Drahtnetz 8 — 9 Stunden lang

Fig. 40.

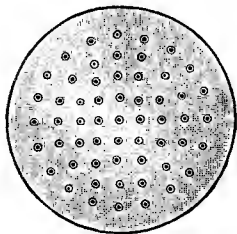


Fig. 41.

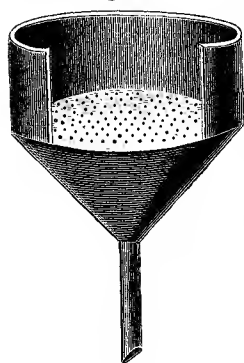


Fig. 39.

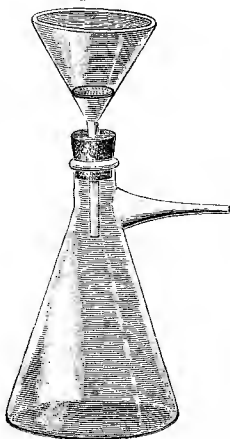
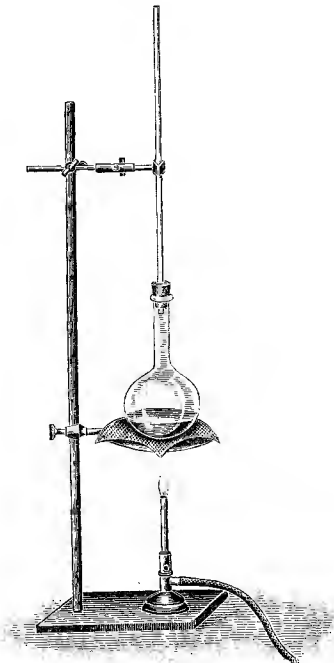


Fig. 38.



erhitzt, wobei ein auf den Kolben gesetztes, etwa $1\frac{1}{2}$ m langes, 1 cm weites Glasrohr als Rückflußkühler dient (Fig. 38).

Man erhitzt so lange, bis ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen sich in Wasser nicht mehr klar löst, sondern damit eine feste Ausscheidung gibt. Wenn der Kolbeninhalt auf unter 100° abgekühlt ist, gießt man ihn in die 2—3fache Menge Wasser, läßt vollständig erkalten und sammelt die ausgeschiedene Masse auf einen mit Watte lose verstopften Trichter. Durch Umkristallisieren aus Wasser oder einer Mischung von

1 T. Alkohol und 2 T. Wasser wird das Acetanilid gereinigt. Um es vollständig farblos zu erhalten, erhitzt man die Lösung vor dem Filtrieren kurze Zeit mit Tierkohle.

Die ausgeschiedenen Kristalle sammelt man auf einem Filter, wäscht sie mit etwas Wasser nach und trocknet sie bei gelinder Wärme. Zum Sammeln der Kristalle kann man in diesem Falle wie auch bei zahlreichen anderen Präparaten sehr zweckmäßig eine Nutschvorrichtung benutzen (Fig. 39). Eine solche besteht aus einer starkwandigen Flasche mit seitlichem Ansatzrohr. Auf diese Flasche setzt man mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens einen Trichter, in den man eine Saugplatte, eine siebartige runde Porzellanscheibe, legt (Fig. 40). Auf diese Saugplatte legt man eine wenige Millimeter größere Scheibe aus Filtrierpapier, feuchtet diese mit Wasser an und verbindet das Ansatzrohr der Flasche mit einer Wasserstrahlluftpumpe, die man an jeder Wasserleitung befestigen kann. An Stelle des Trichters mit Saugplatte kann man auch eine ganz aus Porzellan gefertigte Nutsche verwenden (Fig. 41).

Mit Hilfe einer derartigen Vorrichtung kann man die meisten anorganischen und organischen Präparate rasch von Flüssigkeiten trennen und sie auch nachwaschen. Die Nutsche kann z. B. verwendet werden bei der Darstellung von *Sulfur praecipitatum*, *Stibium sulfuratum aurantiacum*, *Calcium carbonicum praecipitatum*, *Calcium phosphoricum*, *Hydrargyrum oxydatum flavum*, *Hydrargyrum praecipitatum album*, *Hydrargyrum bijodatum* und für zahlreiche andere Präparate.

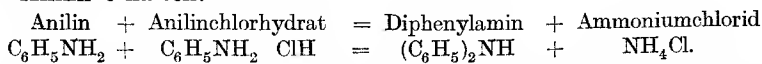
Acetanilid bildet farblose Kristalle, die bei 113° schmelzen, bei 295° sieden*). 1 T. löst sich in 200 T. kaltem oder 18 T. siedendem Wasser. Die kalt gesättigte wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Unterschied vom Antipyrin). Acetanilid gibt beim Kochen mit Kalilauge freies Anilin, daher beim Kochen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge die Isonitritreaktion. 0,1 g Acetanilid werde mit 1 ccm Salzsäure 1 Minute gekocht. Nach dem Erkalten fügt man 2 ccm Karbolsäurelösung (1:20) und filtrierte Chlorkalklösung hinzu. Es entsteht eine zwiebelrote Trübung, welche durch Ammoniak in Blau übergeht (Indophenolreaktion, welche auch dem Phenacetin zukommt). Vorsichtig aufzubewahren.

Das Acetanilid läßt sich auch auffassen als Acetamid, CH_3CONH_2 , in dem ein H-Atom durch die Phenylgruppe, C_6H_5 , ersetzt ist, also als Acetphenylamid, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5$.

Ersetzen wir die H-Atome der NH_2 -Gruppe des Anilins durch Methylgruppen, so erhalten wir das Methylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, und das Dimethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Im Methylanilin ist das zweite H-Atom wie beim Acetanilid durch die Acetylgruppe ersetzbar. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$, Acetmethylanilid (Exalgin). Dasselbe wird in ähnlicher Weise wie Acetanilid dargestellt aus Methylanilin und Eisessig.

Diphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsauerm Anilin erhalten.



Es bildet bei 54° schmelzende, nahezu farblose Kristalle und findet technische Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen (Diphenylaminblau). In der Analyse benützt man es als empfindliches Reagens auf Salpeter-

*) Die Reinigung des Acetanilids kann auch durch Destillation erfolgen.

säureverbindungen. Zu diesem Zwecke löst man ein Körnchen Diphenylamin in konzentrierter reiner Schwefelsäure auf und setzt die zu untersuchende Substanz in wäßriger Lösung hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine prächtige blaue Färbung.

Toluidine, $C_6H_4(CH_3)NH_2$, A m i d o t o l u o l e. Durch Reduktion der drei isomeren Nitrotoluole erhält man die entsprechenden Toluidine.

Ortho-Toluidin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ (1) (2), ist eine dem Anilin ähnliche, bei 197° siedende Flüssigkeit.

Meta-Toluidin, 1:3, siedet bei 197° und ist gleichfalls flüssig.

Para-Toluidin, 1:4, bildet weiße, tafelförmige Kristalle, welche bei 45° schmelzen und bei 198° siedend.

Die Toluidine finden als Ausgangsmaterial für Farbstoffe ausgedehnte Verwendung.

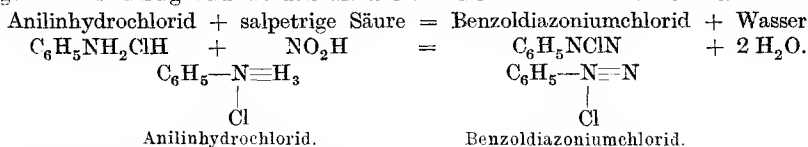
Xylidine, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$.

Die sechs theoretisch möglichen Xylidine werden durch Reduktion der entsprechenden Nitroxyle erhalten und sind sämtlich Flüssigkeiten, welche sich durch ihre verschiedenen Siedepunkte unterscheiden, im übrigen dem Anilin ähnlich sind.

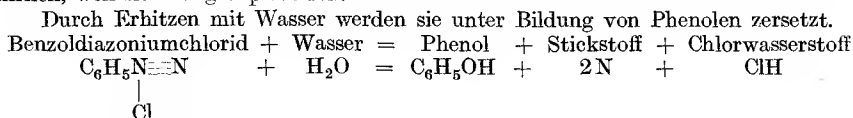
Phenylendiamine, $C_6H_4(NH_2)_2$. Die 3 isomeren Phenylendiamine, Ortho-, Meta- und Para-, entstehen durch Reduktion der 3 Nitroaniline (Nitrilaniline), $C_6H_4(NH_2)(NO_2)$, oder der 3 Dinitrobenzole, $C_6H_4(NO_2)_2$. Das Meta-Phenylendiamin dient als empfindliches Reagens auf salpetrige Säure, mit der es (in verdünnter Schwefelsäure gelöst) eine Gelb- bis Braunfärbung gibt (Bismarckbraun).

Diazoverbindungen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilinsalze bei niedriger Temperatur (unter 5°) entstehen Diazoverbindungen, indem die 3 H-Atome an dem N-Atom des Anilinsalzes durch ein dreiwertiges N-Atom ersetzt werden. Die entstehenden Verbindungen sind salzartig und werden als Diazoniumsalze bezeichnet.



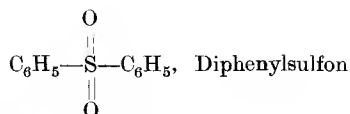
Die Diazoniumsalze sind kristallinisch. In trockenem Zustande sind sie sehr gefährlich, weil sie heftig explodieren.



Besser als das Chlorid ist hierfür das Sulfat $C_6H_5N_2 \cdot SO_4H$ geeignet.

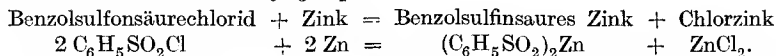
Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen leiten sich ab von dem nicht bekannten Stickstoffwasserstoff, $NH=NH$, indem die beiden H-Atome durch Arylgruppen (aromatische Radikale



Die Sulfone sind meist gut kristallisierende Verbindungen, die keinen Säurecharakter besitzen.

Durch Reduktion der Sulfonsäuren (Einwirkung von Zinkstaub auf die Chloride der Sulfonsäuren) erhält man die um 1 O-Atom ärmeren Sulfinssäuren, z. B. Benzolsulfinssäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$.

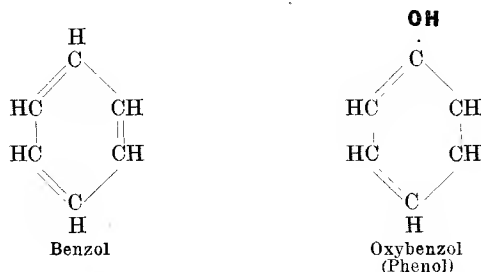


Die freien Sulfinssäuren sind meist kristallinische Körper, die sich ziemlich leicht zersetzen. Die Salze der Säuren sind beständig.

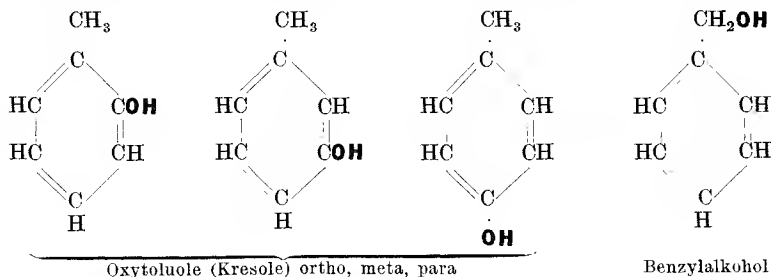
Phenole.

Die Wasserstoffatome des Benzols und seiner Homologen lassen sich, wie schon erwähnt wurde, durch die Hydroxylgruppe, $-\text{OH}$, ersetzen. Es entstehen so die Oxyverbindungen der Benzolreihe. Fassen wir vorläufig die Substituierung eines H-Atomes durch eine $-\text{OH}$ -Gruppe ins Auge.

Beim Benzol selbst kann über die Konstitution eines so entstehenden Oxyderivates ein Zweifel nicht existieren:



Die Hydroxylgruppe tritt unzweifelhaft in den Benzolkern ein. Anders jedoch liegen die Verhältnisse bei den Homologen des Benzols. Bei diesen kann die Hydroxylgruppe entweder in den Benzolkern, oder in die vorhandenen Seitenketten eintreten. Für das Toluol also werden sich folgende mögliche Fälle ergeben:



Die aromatischen Verbindungen, bei denen die Hydroxylgruppe in die Seitenkette eingetreten ist, nennen wir die Alkohole der aromatischen Reihe, denn sie enthalten die nämlichen alkoholischen Gruppen wie die Alkohole der Fettreihe. Alle Verbindungen dagegen, welche

die Hydroxylgruppen im Benzolkern enthalten, nennen wir *Phenole*. — Die Phenole charakterisieren sich namentlich durch ihre sauren Eigenschaften. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist durch Metalle vertretbar; sie liefern mit gewissen Basen Salze und wurden früher vielfach als Säuren bezeichnet. — So erhielt das gewöhnliche Phenol den Namen „Karbolsäure“, ein später zu erwähnendes den Namen Pyrogallussäure. — Wir können aber die Phenole nicht als Säuren ansehen, weil ihnen das Charakteristische der organischen Säuren, d. i. die Carboxylgruppe —COOH , fehlt. ? *End!* Mit Säuren können die Phenole wie die Alkohole Ester bilden, z. B. *Gua-jacolecarbonat* (s. S. 455).

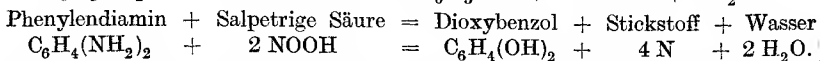
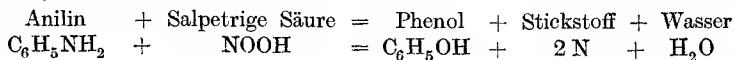
Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Phenole einwertige, zweiwertige, dreiwertige Phenole u. s. w. Dieselben verhalten sich starken Basen gegenüber wie einbasische, zweibasische, dreibasische Säuren.

Sind Hydroxylgruppen gleichzeitig im Kern und in den Seitenketten vorhanden, so bezeichnen wir die Verbindungen als *Phenolalkohole*, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$, *Oxybenzylalkohole* (s. S. 458).

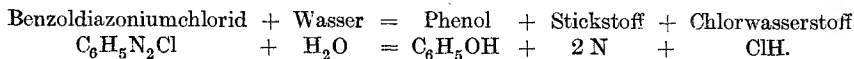
Einwertige Phenole.

Allgemeine Bildungsweisen.

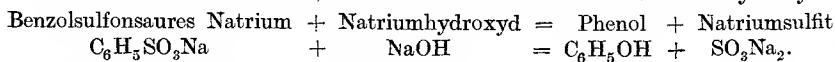
1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Amine in saurer wäßriger Lösung unter Erhitzen. Dabei wird jede vorhandene NH_2 -Gruppe in die OH-Gruppe umgewandelt (vergl. S. 444).



Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidverbindungen verläuft in der Weise, daß zuerst Diazoverbindungen entstehen, die beim Erwärmen unter Bildung der Phenole zersetzt werden.



2. Durch Schmelzen der Sulfosäuren der Benzolreihe mit Natriumhydroxyd.



Disulfonsäuren liefern zweiwertige Phenole.

Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$, *Oxybenzol*, *Acidum carboticum*, *Karbolsäure*, kommt in geringer Menge im Bibergeil (*Castoreum*) und im Kuhharn vor. Es findet sich in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen und wird aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Vgl. S. 436.

Darstellung. Das zwischen $180\text{—}250^\circ$ übergehende, namentlich Phenol und Kresol enthaltende Steinkohlenteeröl (Schweröl) wird mit Natronlauge behandelt, die Phenol und Kresol als wasserlösliche Natriumsalze löst. In der Ruhe scheidet sich das

Gemisch in zwei Schichten, von denen die eine die Phenole, die andere die Basen und die Kohlenwasserstoffe enthält. Man hebt die phenolhaltige Schicht ab, verdünnt sie, um gelöste Kohlenwasserstoffe abzuschcheiden, mit Wasser und versetzt die geklärte Flüssigkeit mit etwas Salzsäure, wodurch zunächst Brandharze ausgeschieden werden. Nachdem dieselben abgesetzt sind, werden aus der klaren Lauge die Phenole durch Schwefelsäure abgeschieden und hierauf einer Rektifikation unterworfen. Das anhaftende Wasser wird dadurch entfernt, daß man durch das siedende Phenol trockene Luft hindurchleitet. Die zwischen 180—190° übergehenden Anteile enthalten vorzugsweise Phenol (Karbolsäure) neben geringen Mengen Kresol. Man läßt das Destillat durch Abkühlung kristallisieren, schleudert das nicht erstarrende Kresol ab und destilliert den festen Rückstand nochmals unter Zusatz von etwas Kaliumdichromat und Schwefelsäure, um alle Substanzen zu entfernen, welche eine Färbung der Karbolsäure bewirken könnten.

Synthetisches Phenol wird durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Ätznatron gewonnen (s. Bildungsweise 2).

Das **reine Phenol** kristallisiert in großen, farblosen, rhombischen, eigentümlich riechenden Nadeln, die bei 40—42° schmelzen und bei 178—182° sieden. In wasserfreiem Zustande wirkt es auf Lackmusfarbstoff nicht verändernd; wäßrige Lösungen dagegen röten blaues Lackmuspapier. Es löst sich in der 15fachen Menge Wasser klar auf, wobei etwa verunreinigende Kohlenwasserstoffe sich als ölige Tropfen abscheiden würden. In Weingeist, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist es in jedem Verhältnis löslich. Mit ätzenden Alkalien (KOH, NaOH) gibt es wasserlösliche Salze, **Phenolate**, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ **Phenolnatrium**, die aber schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

Reaktionen. Wäßrige Phenollösungen geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung; bei Gegenwart von Alkohol tritt eine schmutziggrüne Färbung ein, welche beim Verdünnen mit viel Wasser in Violett übergeht. — Lösungen von Phenol in wäßrigem Ammoniak färben sich durch Einwirkung von Bromdämpfen schön blau. — Wäßrige Phenollösungen geben schon in großer Verdünnung mit freiem Brom einen kristallinischen weißen Niederschlag von unlöslichem Tribromphenol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$.

In konzentriertem Zustande wirkt Phenol stark ätzend. Auf die Haut gebracht, erzeugt es in kurzer Zeit weiße Flecke und Gefühllosigkeit der betroffenen Partien. — (Sollte man durch Zufall mit konzentrierter Karbolsäure bespritzt werden, so sind die betreffenden Stellen schleunigst mit Weingeist abzuwaschen.) — Konzentrierte Lösungen von Phenol koagulieren Eiweiß.

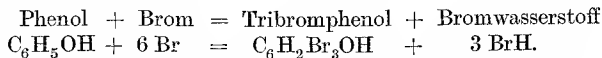
Innerlich genommen wirkt Phenol stark giftig (ätzend). Gegenmittel bei Vergiftungen ist flüssiges Eiweiß und schwefelsaures Natrium. Verdünnte Lösungen von Phenol werden als Antisepticum angewandt, aber nicht mehr in dem Umfange wie früher.

Während der Aufbewahrung nimmt das Phenol sehr häufig eine rötliche Färbung an. Die Ursache derselben ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Acidum carbolicum liquesfactum. Obgleich 1 T. Phenol erst in 15 T. Wasser löslich ist, so geben doch 100 T. geschmolzenes Phenol mit 10 T. destilliertem Wasser eine klare und flüssig bleibende Mischung. Die Erklärung dieser Tatsache ist wahrscheinlich in der Bildung eines Hydrates zu suchen. Der richtige Gehalt an wasserfreiem Phenol ergibt sich daraus, daß 10 cem ohne Trübung bei 15° noch 2,3 cem Wasser aufnehmen können. Würde unter diesen Umständen eine Trübung eintreten, so enthält das flüssige Phenol wahrscheinlich mehr Wasser, als es enthalten soll.

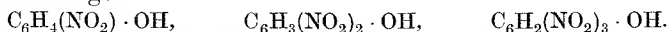
Acidum carbolicum crudum. Dies Präparat wird durch Behandeln des Schweröles mit Natronlauge und Versetzen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhalten. Es ist eine mehr oder weniger dunkelgefärbte, brenzlich riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht vollkommen klar, in Alkohol und Äther dagegen klar auflöst. Ihr spezifisches Gewicht ist höher als das des Wassers. Die Handelspräparate bestehen nicht aus Phenol, sondern aus Kresolen (s. S. 450).

Tribromphenol, $C_6H_2Br_3OH$, Bromol, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Phenol in wässriger Lösung.

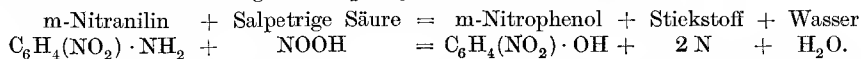


Es bildet farblose, bei 92° schmelzende Kristallnadeln. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Es findet zuweilen Anwendung als Antisepticum.

Nitrophenole. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol entstehen Nitroderivate desselben, und zwar je nach der Dauer der Einwirkung und der Konzentration der Salpetersäure: Mono-, Di- oder Trinitrophenole von der Zusammensetzung:

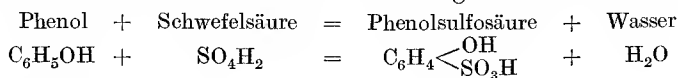


Mononitrophenole, $C_6H_4(NO_2) \cdot OH$. Ortho- und Para-Nitrophenol entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol. o-Nitrophenol ist mit Wasserdampf flüchtig und bildet gelbe Kristalle. p-Nitrophenol ist farblos und mit Wasserdampf nicht flüchtig. Mit Alkalien gibt das farblose p-Nitrophenol gelbe Salze. Es findet in der Alkalimetrie Anwendung als Indikator. Meta-Nitrophenol entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Nitranilin.



Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, **Acidum picronitricum**, **Pikrinsäure**, wird durch Erwärmen von Phenol mit konzentrierter Salpetersäure (gefährliche Operation) erhalten und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Es bildet gelbe, bei 122° schmelzende Blättchen, die in heißem Wasser, in Alkohol und in Äther löslich sind. Mit Basen bildet die Pikrinsäure Salze, sie hat vollkommen die Eigenschaften einer einbasischen Säure. Sie zeigt einen intensiv bitteren Geschmack (daher der Name). Durch Druck, Stoß und Überhitzung explodiert die Pikrinsäure, in erhöhtem Maße kommt diese Eigenschaft noch ihren Salzen zu. Es gehören daher die Pikrinsäure und ihre Verbindungen zu den gefährlichsten Körpern der Chemie. Pikrinsäure findet Anwendung zur Herstellung von Sprengstoffen sowie in der Färberei zum Gelbfärben von Wolle und Seide.

Phenolsulfosäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ SO_3H \end{smallmatrix}$, **Sulfokarbonsäure.** Läßt man auf geschmolzenes Phenol konzentrierte Schwefelsäure einwirken, so wird ein H-Atom des Benzolkernes durch die Sulfonsäuregruppe, SO_3H , ersetzt, ebenso wie dies bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Benzol und viele aromatische Verbindungen der Fall ist (s. S. 445).



Bei mittlerer Temperatur bildet sich vorzugsweise Ortho-Phenolsulfosäure, beim Erhitzen aber Para-Phenolsulfosäure, $C_6H_4(OH)SO_3H$ [1:4]. Die letztere bildet einen dicken Sirup, der bisher noch nicht kristallisiert erhalten wurde. Das Zinksalz dieser Säure war als Zincum sulfocarabolicum früher officinell.

Zincum sulfocarbolicum, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3]_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$, p-Phenolsulfosaures Zink.

Zur Darstellung bereitet man durch Zusammenmischen und Erhitzen von Phenol und Schwefelsäure zunächst Para-Phenolsulfosäure, stellt aus dieser durch Neutralisieren mit Baryumcarbonat das gut kristallisierende Baryumsalz dar und setzt dieses mit der berechneten Menge Zinksulfat um. Farblose oder schwach rötliche Kristalle, in Wasser und in Weingeist leicht löslich.

Kresole, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$, Methylphenole. Bei der Gewinnung der Karbolsäure aus dem Schweröl erhält man nebenbei ein Gemenge von Ortho-, Meta- und Para-Kresol.

Cresolum crudum, Rohkresol. Mit diesem Namen bezeichnet man die Mischung der drei Kresole (Ortho-, Meta- und Para-Kresol), wie sie in rohem Zustande durch Ausziehen des von der Karbolsäure befreiten Teeröls mit Natronlauge und Zersetzen der alkalischen Lösung durch Säuren erhalten wird.

Gelbliche bis braune, klare, in Alkohol und Äther leicht lösliche Flüssigkeit vom Geruch der Karbolsäure, aber unangenehmer. 1 T. ist löslich in etwa 200 T. Wasser. Es destilliert bei etwa 180—210° über. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Prüfung. Werden 10 ccm Rohkresol mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser geschüttelt, so soll Auflösung erfolgen; es dürfen sich nur wenige Flocken ungelöst (Kohlenwasserstoffe, z. B. Naphthalin) abscheiden; setzt man dann 30 ccm Salzsäure und 10 g Kochsalz hinzu, so soll die sich abscheidende Kresolschicht 8,5—9 ccm betragen.

Das Rohkresol wird im Handel auch als „rohe Karbolsäure“ bezeichnet.

Als Trikresol kommt ein durch Destillation gereinigtes Kresol in den Handel, welches ebenfalls aus einem Gemisch der 3 Kresole, o-, m- und p-, besteht. Neuerdings kommt auch ein Kresol in den Handel, welches zum größten Teil aus Meta-Kresol, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ [1 : 3], besteht. Das Meta-Kresol zeigt eine stärkere antiseptische Wirkung als die beiden anderen Isomeren. Synthetisch lassen sich die 3 isomeren Kresole jedes für sich rein darstellen. Reines o- und p-Kresol sind kristallinisch, m-Kresol ist flüssig.

Liquor Cresoli saponatus. Kresol gibt mit Kaliseife eine flüssige Mischung, die mit Wasser verdünnt werden kann, ohne daß sich Kresol abscheidet. Eine solche Mischung von Kresol mit Kaliseife ist das Lysol und der vom Arzneibuch vorgeschriebene *Liquor Cresoli saponatus*.

Thymol, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3) \cdot (\text{OH}) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ [1, 3, 4], Methylisopropylphenol, ***Thymolum***, kommt fertig gebildet im Thymianöl (von *Thymus vulgaris*), ferner im ätherischen Öl der Ajowansamen (von *Ptychotis Ajowan*) vor. Man erhält es, indem man das Öl mit Kalilauge schüttelt und die alkalische Schicht nach dem Verdünnen mit Wasser und nach dem Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Das sich abscheidende Thymol

kann durch Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle gereinigt werden.

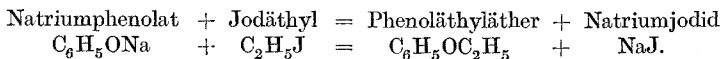
Das Thymol kristallisiert in Form farbloser, schiefer Prismen. Es besitzt den charakteristischen Geruch des Thymianöles und bitterlichen, aromatischen Geschmack. Der Schmelzpunkt liegt zwischen $50-51^{\circ}$, der Siedepunkt zwischen $228-230^{\circ}$. Die Kristalle sinken in Wasser unter, geschmolzenes Thymol dagegen schwimmt auf Wasser. Es löst sich in weniger als der gleichen Menge Spiritus, Äther, Chloroform, auch in etwa der doppelten Menge Natronlauge; dagegen gibt 1 T. Thymol erst mit etwa 1100 T. Wasser eine klare Lösung. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Das Thymol wirkt ebenfalls, aber in geringerem Maße als Phenol und Kresol, antiseptisch. Es findet daher bisweilen in der Chirurgie Anwendung. Von gewöhnlichem Phenol unterscheidet es sich dadurch, daß es in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Brom aber nur eine milchige Trübung, keine kristallinische Fällung gibt.

Prüfung. In 4 T. kalter Schwefelsäure löst sich 1 T. Thymol zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen schön rosenrote Färbung annimmt. Wird diese Lösung in die zehnfache Menge Wasser eingegossen und die Schwefelsäure durch zugesetztes Bleiweiß neutralisiert, so muß das Filtrat auf Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid eine violettblaue Färbung annehmen (Identitätsreaktion). — Die Lösung eines Kriställchens Thymol in 1 ccm Essigsäure wird, auf Zusatz von 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, schön blaugrün gefärbt (Identitätsreaktion). — In der wäßrigen Lösung entstehe auf Zusatz von Bromwasser eine weiße Trübung, aber kein kristallinischer Niederschlag. — Die wäßrige Lösung reagiere neutral (saure Reaktion könnte von Eisessig, s. oben, herrühren), sie werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Phenol). — Thymol muß, im offenen Schälchen der Wasserbadwärme ausgesetzt, vollkommen flüchtig sein.

Phenoläther einwertiger Phenole.

Wie wir von den Alkoholen der Methanreihe die Äther ableiten, indem wir das H-Atom der Hydroxylgruppe durch ein Alkoholradikal ersetzen, so können wir von den Phenolen die Phenoläther ableiten, z. B. $C_6H_5OCH_3$ Phenolmethyläther, $C_6H_5OC_2H_5$ Phenoläthyläther.

Phenoläther bilden sich durch Einwirkung von Jodalkylen auf die Phenolate.



Die Phenoläther sind angenehm riechende Flüssigkeiten, sie sind nicht mehr, wie die Phenole, giftig und ätzend.

Phenoläther finden sich in einigen ätherischen Ölen und in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohle.

Anisol, $C_6H_5OCH_3$, ist Phenolmethyläther.

Anethol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$, ist p-Propenylanisol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$

Es bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Anisöls. Farblose, bei $21-22^{\circ}$ schmelzende Kristalle.

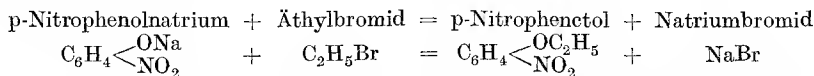
Phenetol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, ist Phenoläthyläther.

Phenetidin ist Phenetol, in dem ein H-Atom im Benzolkern durch die Amidogruppe, $-\text{NH}_2$, ersetzt ist. Es gibt 3 Isomere, o-, m- und p-.

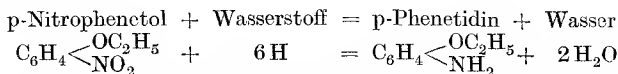
p-Phenetidin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, dient zur Darstellung von

Phenacetin, Acet-p-phenetidid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, *Phenacetinum*.

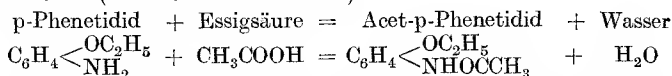
Zur Darstellung von Phenacetin wird p-Nitrophenol (s. S. 449) in die Natriumverbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$, übergeführt und dieses mit Äthylbromid behandelt:



Das p-Nitrophenetol wird durch naszierenden Wasserstoff zu p-Phenetidin reduziert.



Durch Erhitzen mit Eisessig wird das p-Phenetidin in die Acetylverbindung verwandelt (s. Acetanilid S. 442).

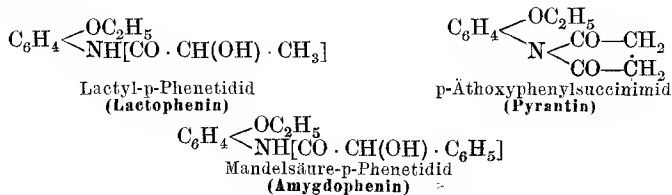


Das Phenacetin bildet farblose, glänzende Kristalle, die bei 135° schmelzen. 1 T. ist in 1400 T. kaltem oder 70 T. siedendem Wasser löslich. Kocht man 0,1 g Phenacetin mit 1 ccm Salzsäure 1 Minute lang, so nimmt das nach dem Erkalten gewonnene Filtrat auf Zusatz von 3 Tropfen Chromsäurelösung allmählich rubinrote Färbung an (Identität).

Prüfung. 0,1 g Phenacetin werden in 10 ccm heißem Wasser gelöst; nach dem Erkalten filtriere man. Das klare Filtrat darf durch Bromwasser nicht getrübt werden (Acetanilid würde Trübung von Bromacetanilid geben).

Vorsichtig aufzubewahren.

Läßt man an Stelle des Acetylrestes andere Säurereste in das Phenetidin eintreten, so erhält man eine Anzahl von Derivaten des Phenetidins, welche zum Teil als Antipyretica und Antineuralgica verwendet werden.



Phenocoll ist Amidoacet-p-Phenetidid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. Es wird dargestellt durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloracet-p-Phenetidid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Das Phenocoll bildet mit Säuren Salze, von denen einige arzneiliche Verwendung finden.

Phenocollum hydrochloricum, $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot ClH$, farblose Kristalle, in 20 T. Wasser löslich.

Phenocollum aceticum, $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot C_2H_4O_2$, farblose Kristalle, in 3–4 T. Wasser löslich.

Phenocollum salicylicum, *Salocoll*, $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_3$, farblose Kristalle, löslich in heißem Wasser.

Dulcin, ein künstlicher Süßstoff, ist p-Phenetolcarbamid, p-Äthoxyphenylharnstoff, $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$.

Es bildet farblose, bei 173–174° schmelzende Kristallschuppen, 1 T. ist in 800 T. kaltem Wasser löslich. Es ist etwa 200mal süßer als Zucker.⁴

Zweiwertige Phenole.

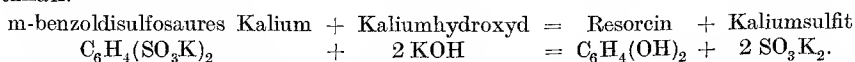
Dieselben leiten sich vom Benzol dadurch ab, daß zwei H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen, —OH, ersetzt sind. Man erhält sie durch Schmelzen der Disulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mit Kaliumhydroxyd. Starken Basen gegenüber (KOH, NaOH) verhalten sie sich wie zweiwertige Säuren, ihre Salze aber werden wie die der einwertigen Phenole schon durch Kohlensäure zerlegt.

Vom Benzol leiten sich drei isomere Dioxybenzole, $C_6H_4(OH)_2$, ab, je nachdem die beiden Hydroxylgruppen zueinander in der Ortho-, Meta- oder Parastellung stehen.

Dioxybenzole, $C_6H_4(OH)_2$, Brenzkatechin (o-), Resorcin (m-), Hydrochinon (p-).

1. Brenzkatechin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (2) \end{smallmatrix}$, o-Dioxybenzol, ist im Steinkohlenteer enthalten und wurde zuerst durch Destillation von Katechu erhalten. Es kristallisiert aus Wasser in farblosen, bei 104° schmelzenden Prismen und ist leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Wäßrige Lösungen werden durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

2. Resorcin, *Resorcinum*, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (3) \end{smallmatrix}$, m-Dioxybenzol, wurde zuerst beim Schmelzen mancher Harze (z. B. *Galbanum*, *Asa foetida*) mit Ätzkali erhalten. Die Schmelze enthält Resorcinkalium; sie wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Ausschütteln mit Äther wird der Lösung das Resorcin entzogen. Dasselbe bleibt nach dem Verdampfen des Äthers zurück und wird durch Sublimation gereinigt. Gegenwärtig gewinnt man es durch Schmelzen von Meta-Benzoldisulfosäure mit Ätzkali.

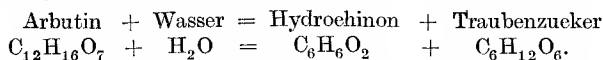


Das Resorcin bildet farblose Kristalle von nur sehr schwachem Geruch. Es schmilzt bei 110–111° und siedet bei 271°. In Wasser, Alkohol und Äther ist es leicht löslich, nicht aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Wäßrige Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bromwasser fällt aus ihnen unlösliches weißes Tribomresorcin, $C_6HBr_3(OH)_2$. Erwärmt man 0,05 g Resorcin mit 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure, so

erhält man eine dunkelkarminrote Flüssigkeit, welche beim Übersättigen mit Natronlauge grün fluoresziert. (Identität.)

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen findet es in der Medizin Verwendung; vor dem Phenol hat es die Vorzüge, daß es wenig giftig und in Wasser leicht löslich ist. In der Technik dient es namentlich zur Darstellung von Farbstoffen, z. B. zur Fabrikation des Fluoresceins, der Eosinfarben und vieler Azofarbstoffe. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

3. Hydrochinon, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$, p-Dioxybenzol, wurde zuerst durch Destillation von Chinasäure erhalten. Es entsteht ferner aus Arbutin, einem in den Blättern von *Arbutus uva Ursi* vorkommenden Glycosid durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren



Es kristallisiert aus Wasser in farblosen rhombischen Prismen, die bei 169° schmelzen und in Alkohol und Äther leicht löslich sind. 1 T. Hydrochinon löst sich in 20 T. kaltem Wasser, viel leichter in heißem Wasser auf. Die wäßrige Lösung wird durch Ammoniak rotbraun gefärbt. Fügt man zur wäßrigen Lösung Eisenchlorid, so entsteht unter Auftreten des chlorähnlichen Chinongeruches eine aus prachtvollen, cantharidenglänzenden Kristallen bestehende Ausscheidung von Chinhydrin. Seiner antiseptischen und antipyretischen Wirkungen wegen findet es zuweilen medizinische Verwendung, häufiger wird es als Entwickler in der Photographie angewandt.

Ein Derivat des Brenzkatechins ist das

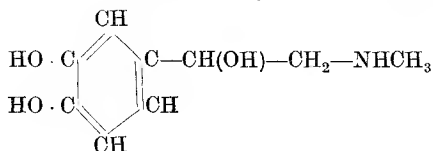
Adrenalin, $C_9H_{13}NO_3$, Suprarenin, das einzige bisher näher erforschte tierische Alkaloid. Es wurde von Takamine als ein Bestandteil der Nebenniere des Rindes entdeckt.

Zur Darstellung werden die zerkleinerten Nebennieren mit angesäuertem Wasser bei 50–80° digeriert, wobei man zur Verhinderung einer Oxydation die Luft durch Kohlendioxyd fernhält. Zuletzt wird die Lösung auf 90–95° erhitzt, um Eiweißstoffe zu koagulieren. Die filtrierte Lösung wird unter vermindertem Druck eingedampft und das erhaltene Extrakt mit Alkohol ausgezogen. Die filtr.erte alkoholische Lösung wird wieder eingedampft und der Rückstand mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch das Alkaloid kristallinisch ausgefällt wird.

In reinem Zustande bildet das Adrenalin kleine farblose, bei 208° schmelzende Prismen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. In heißem Wasser löst es sich leichter. Die Lösung zeigt alkalische Reaktion. Mit Säuren bildet es Salze, die aber nicht leicht kristallisieren und deshalb meist in wäßriger Lösung verwendet werden.

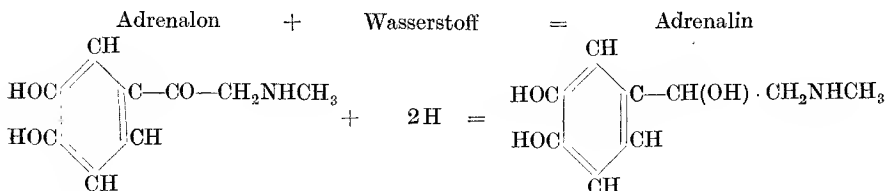
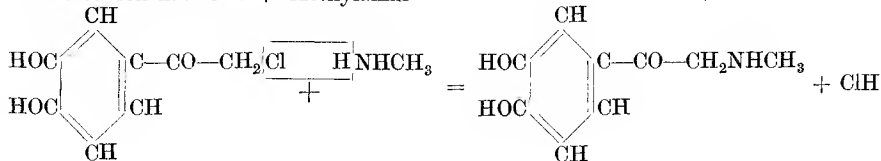
Lösungen von Adrenalinsalzen geben mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, Jodlösung, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel geben eine Rotfärbung.

Das Adrenalin ist ein Dioxyphenyläthanolmethylamin.



Neuerdings ist es synthetisch dargestellt worden durch Einwirkung von Methylamin auf Chloracetobrenzkatechin und Reduktion des entstandenen Methylamidoacetobrenzkatechins (Adrenalon).

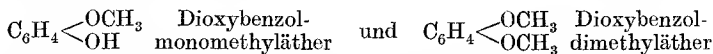
Chloracetobrenzkatechin + Methylamin = Adrenalon + Chlorwasserstoff



Das so dargestellte künstliche Adrenalin oder Suprarenin unterscheidet sich von der natürlichen Base nur dadurch, daß es nicht optisch aktiv ist und bisher noch nicht in die beiden optisch aktiven Modifikationen zerlegt werden konnte. Das natürliche Adrenalin ist rechtsdrehend.

Phenoläther zweiwertiger Phenole.

Von einem zweiwertigen Phenol können wir, indem wir ein oder beide H-Atome der Hydroxylgruppen durch Alkylreste ersetzen, zwei Klassen von Äthern ableiten, z. B.



Praktische Bedeutung haben für uns einige Monoäther von zweiwertigen Phenolen.

Da die Monoäther noch eine Hydroxylgruppe besitzen, zeigen sie den Charakter einwertiger Phenole. Sie bilden, wie diese, mit Alkalien Salze.

Guajakol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{array}$ (1), Brenzkatechinmonomethyläther, ist ein Bestandteil des Buchenholzteerkreosots. Es bildet in reinem Zustande farblose Kristalle, die bei 33° schmelzen, bei 205° sieden. Es zeigt einen kreosotähnlichen Geruch. Die alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Guajakolcarbonat, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, *Guajacolum carbonicum*, Duotal, ist der neutrale Kohlensäureester des Guajakols. Es entsteht durch Einwirkung von Phosgen, COCl_2 , auf Guajakolnatrium, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$, und bildet farblose, in Wasser unlösliche Kristalle, die bei 86—90° schmelzen.

Kreosol, $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \text{---} OCH_3 \\ \searrow OH \end{matrix}$, ist der Monomethyläther eines Di-

oxytoluols, des Homobrenzkatechins, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ [1, 3, 4]. Es findet sich ebenfalls im Kreosot.

Kreosot, *Kreosotum*, Buchenholzteerkreosot. Bei der Destillation des Buchenholzteeres erhält man durch fraktioniertes Auffangen wie bei der Destillation des Steinkohlenteeres Produkte, die leichter, und solche, die schwerer sind als Wasser. Die letzteren werden mit Natronlauge behandelt; aus der geklärten Lösung werden die Phenole mit Schwefelsäure abgeschieden. Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sie sich in verdünnter Natronlauge klar lösen. Hierauf unterwirft man das Produkt einer sorgfältigen Rektifikation. Die zwischen 205–220° übergehenden Anteile sind das offizielle Kreosot. Dasselbe ist ein Gemisch von Guajakol, Kresolen und Kreosol.

Das Kreosot ist frisch dargestellt eine ölige, klare, fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von kräftigem, rauchartigem Geruch und brenzlichem Geschmack. Sein spezifisches Gewicht sei nicht niedriger als 1,080. Es destilliert zwischen 200 und 220° und wird selbst bei einer Temperatur von –20° nicht fest. Durch Einwirkung von Licht und Luft färbt es sich etwas; es soll aber nicht etwa tiefbraun sein. In Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst es sich in jedem Verhältnis klar auf, dagegen sind nicht weniger als 120 T. heißes Wasser zur Erzielung einer klaren Lösung nötig. Eine so bereitete heiße Lösung wird während des Erkaltes milchig trübe, klärt sich aber allmählich unter Abscheidung ölgiger Tropfen. Die so erhaltene klare Lösung gibt auf Zusatz von Brom einen harzigen, rotbraunen Niederschlag, durch etwas Eisenchlorid wird sie getrübt und auch wohl vorübergehend graugrün oder blau gefärbt (Karbolsäure gibt bleibende violette Färbung), nach kurzer Zeit aber wird sie blaßgelb und scheidet ähnlich gefärbte Flocken ab. — Die weingeistige Lösung wird durch eine Spur Eisenchlorid blau, durch mehr Eisenchlorid grün gefärbt. Das Kreosot besitzt in noch höherem Grade antiseptische Eigenschaften wie das Phenol, es wurde schon lange zur Konservierung organischer Substanzen benützt. Sein Name ist aus *κρέας*, kreas, Fleisch und *σώζω*, sozo, erhalte, gebildet. — Nach neueren Untersuchungen sollen dem Kreosot eigentlich giftige Eigenschaften nicht zukommen; jedenfalls ist es weniger giftig als Karbolsäure.

Prüfung. 1 cem Kreosot mit 2,5 cem Natronlauge geschüttelt, soll eine klare, hellgelbe Lösung geben. Dieselbe darf beim Verdünnen mit 50 cem Wasser sich nicht trüben (Kohlenwasserstoffe). — Mit einem gleichen Volumen Kolloidum durchschüttelt, darf es keine Gallerte geben (Karbolsäure würde dies tun). — 1 Raumteil Kreosot mit 10 Raumteilen einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung (1 = 5) gemischt, erstarre nach einiger Zeit zu einer festen kristallinischen Masse, welche hauptsächlich aus Guajakolkalium besteht und ein Beweis für einen reichen Gehalt an Guajakol ist. — Wird 1 cem Kreosot mit 2 cem Petroleumbenzin und 2 cem Barytwasser geschüttelt, so soll das Benzin keine blaue oder schmutzige, die wäßrige Flüssigkeit keine rote Färbung annehmen (Pyrogalloläther, besonders Coerulignon). — In 3 Volumen einer Mischung aus 3 T. Glycerin und 1 T. Wasser soll es nahezu unlöslich sein (zugesetztes Phenol würde sich lösen). — Vorsichtig aufzubewahren.

Kreosotcarbonat, *Kreosotum carbonicum*, Kreosotal wird dargestellt durch Einwirkung von Phosgen auf Kreosotnatrium. Es enthält die neutralen Kohlensäureester des Guajakols, des Kreosols und der Kresole und bildet eine gelbliche, dicke, geruchlose Flüssigkeit.

Eugenol, $C_6H_3 \cdot (C_3H_5) \cdot (OCH_3) \cdot (OH)$ [1, 3, 4], ist Guajakol, in welchem ein H-Atom des Benzolkernes durch den Allylrest, — C_3H_5 , ersetzt ist. Es bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Nelkenöls.

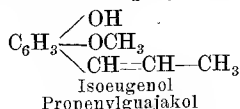
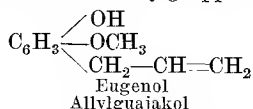
Um das Eugenol abzuseiden, schüttelt man das Nelkenöl mit Natronlauge, welche sich nur mit dem Eugenol (zu der in Wasser löslichen Verbindung Eugenolnatrium) verbindet.

Man trennt beide Schichten, zersetzt die Eugenolnatriumlösung mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt das abgeschiedene Eugenol durch Dampfdestillation.

Frisch destilliert ist es eine fast farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, welche allmählich gelblich bis bräunlich wird. Spezifisches Gewicht 1,072—1,074, Siedepunkt 250—251°.

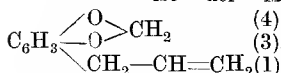
In einem Überschuß von Natronlauge muß sich das Eugenol klar auflösen; ungelöst würden bleiben Terpene. — Die wäßrige Lösung darf sich auf Zusatz von Eisenchlorid nicht dauernd blauviolett färben (Karbolsäure). — 1 T. muß sich in 2 T. verdünntem Weingeist klar lösen (fette Öle).

Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Eugenol in Isoeugenol umgewandelt, indem die Allylgruppe sich in die isomere Propenylgruppe umlagert.

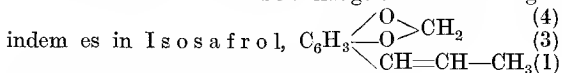


Durch Oxydation entsteht aus dem Isoeugenol das Vanillin (s. S. 461).

Safrol ist der Methylenäther eines Allylbrenzkatechins,



Es ist ein Bestandteil des ätherischen Sassafrasöles. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge erfährt es eine gleiche Umwandlung wie das Eugenol,



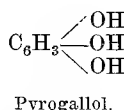
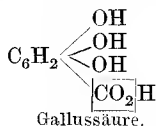
indem es in Isosafrol, letzteres gibt bei der Oxydation Heliotropin (s. S. 461).

Dreiwertige Phenole.

Dreiwertige Phenole enthalten drei Hydroxylgruppen am Benzolkern.

Von den sechs theoretisch möglichen dreiwertigen Phenolen des Benzols, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, sind zwei von praktischer Bedeutung, nämlich das Pyrogallol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (1, 2, 3), und das Phloroglucin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (1, 3, 5).

Pyrogallol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ [1, 2, 3], *Pyrogallolum*, Pyrogallussäure, entsteht beim Erhitzen der Gallussäure auf 210°. Dieselbe spaltet sich in Pyrogallol und Kohlendioxyd.



Das erhaltene Rohprodukt wird durch Sublimation oder durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt. Das Pyrogallol bildet sehr leichte, weiße, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmack. 1 T. löst sich in 1,7 T. Wasser zu einer klaren, farblosen, neutralen Flüssigkeit auf. In Alkohol und Äther ist es gleichfalls leicht löslich, nicht aber in reinem Chloroform. Es schmilzt bei 131° und sublimiert bei etwa 210—220° unzersetzt und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Chemisch charakterisiert sich das Pyrogallol als ein Phenol; es gibt mit ätzenden Alkalien Salze. Außerdem ist es ausgezeichnet durch ein bedeutendes Reduktionsvermögen, namentlich in alkalischer Lösung. Konzentrierte

Lösungen von Pyrogallol in Natronlauge entziehen nicht nur der damit in Berührung gebrachten Luft allen Sauerstoff, sondern wirken auch auf eine ganze Reihe von sauerstoffhaltigen Körpern reduzierend ein. Dabei wird natürlich das Pyrogallol selbst oxydiert, zunächst zu *Hexaoxydiphenyl*, $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$, dann zu Essigsäure, Kohlendioxyd und braun gefärbten Substanzen, die der Lösung eine dunkelbraune Färbung verleihen. — So werden durch alkalische Pyrogallollösungen Silbersalze, Goldsalze, Quecksilbersalze augenblicklich zu den betreffenden Metallen reduziert. Auf Grund dieser Eigenschaft findet das Pyrogallol Anwendung in der Photographie und zu Haarfärbemitteln, zum Wäschezeichnen etc. Durch Ferrosulfat werden Pyrogallollösungen schwarzblau, durch Eisenchlorid rot gefärbt. —

Wegen seiner antiseptischen und reduzierenden Eigenschaften wird Pyrogallol bisweilen äußerlich als Arzneimittel verwendet. Es gehört indes keineswegs zu den unschuldigen Arzneistoffen, da es schon in Dosen von 1—2 g giftige Eigenschaften hat. Bei der Aufbewahrung ist das Pyrogallol sorgfältig vor Luft, Licht und Staub zu schützen, da es sonst leicht braune Färbung annimmt.

Phloroglucin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ [1, 3, 5], ist mit Pyrogallol isomer und wurde zuerst durch Destillation einiger Harze erhalten. Ein Fichtenholzspan wird durch eine Lösung von Phloroglucin in Salzsäure tiefrot gefärbt.

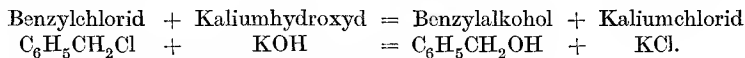
Alkohole.

Außer den Phenolen gibt es noch eine zweite Klasse von Hydroxylverbindungen in der Benzolreihe. Diese stimmen in ihren Eigenschaften mit den Alkoholen der Methanreihe überein und werden deshalb als aromatische Alkohole bezeichnet. In diesen Verbindungen sind die Hydroxylgruppen nicht im Benzolkern, sondern in einer Seitenkette enthalten. Vom Benzol selbst kann deshalb kein Alkohol abgeleitet werden. Sind außer den in Seitenketten vorhandenen Hydroxylgruppen auch solche in den Benzolkern eingetreten, so ist die Verbindung gleichzeitig ein Phenol und ein Alkohol und wird als ein *Phenolalkohol* bezeichnet.

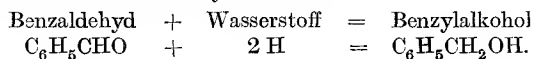
Allgemeine Bildungsweisen.

Aromatische Alkohole entstehen auf ganz analoge Weise, wie die Alkohole der Methanreihe.

1. Durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf die in der Seitenkette chlorierten Kohlenwasserstoffe, z. B.



2. Durch Reduktion von Aldehyden, z. B.



Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2OH$, ist als Benzoesäurebenzylester im Peru- und Tolu balsam enthalten und wird aus Benzylchlorid oder durch Reduktion des Benzaldehydes (Bittermandelöl) gewonnen. Er bildet eine farblose, bei 206° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er in Benzaldehyd, dann in Benzoesäure über.

Phenyläthylalkohol, $C_6H_5CH_2CH_2OH$, ist im Rosenöl enthalten.

Zimtalkohol, $C_6H_5CH=CHCH_2OH$, Cinnamylalkohol, Phenylallylalkohol, kommt als Styracin (Zimtsäure-Cinnamyläther) im Styrax vor und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen. Er bildet seidenartig glänzende Nadeln, die bei 33° schmelzen und hyazinthenartig riechen.

Saligenin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$, Ortho-Oxybenzylalkohol, entsteht durch Spaltung des Salicins, synthetisch durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol in alkalischer Lösung. Weiße, glänzende, bei 82° schmelzende Tafeln, in heißem Wasser leicht löslich. Wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Tolnylalkohole, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$.

Von den drei theoretisch möglichen Isomeren sind die Ortho- und die Paraverbindung fest, die Metaverbindung ist flüssig.

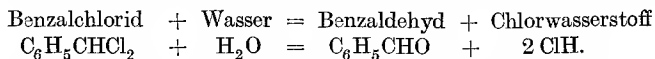
Cuminalkohol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C_3H_7 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$, wird aus dem im römischen Kümmelöl enthaltenen Cuminaldehyd durch Reduktion erhalten. Angenehm riechende, bei 243° siedende Flüssigkeit.

Anisalkohol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$, entsteht aus dem im Anisöl enthaltenen Anisaldehyd durch Reduktion und bildet glänzende Prismen, die bei 25° schmelzen und bei 258° siedend.

Aldehyde.

Aromatische Aldehyde sind die ersten Oxydationsprodukte primärer aromatischer Alkohole (ganz wie in der Methanreihe). Die aromatischen Aldehyde zeigen ganz analoge Eigenschaften wie die Aldehyde der Methanreihe. Durch weitere Oxydation geben die Aldehyde Säuren.

Benzaldehyd, C_6H_5CHO , künstliches Bittermandelöl, wird durch Erhitzen von Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, mit Wasser auf 150° gewonnen.

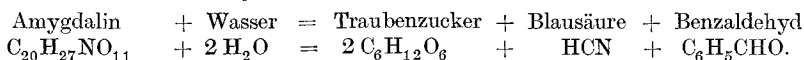


Der Benzaldehyd bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch, welche bei 179° siedet. 1 T. löst sich in etwa 30 T. Wasser klar auf, in Alkohol und in Äther ist er in jedem Verhältnis löslich. Durch Reduktion geht er in Benzylalkohol über, durch Oxydation, welche schon durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft erfolgt, wird er in Benzoesäure verwandelt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien gibt er kristallisierende Verbindungen. Er unterscheidet sich dadurch von dem ähnlich riechenden Nitrobenzol.

Früher wurde der Benzaldehyd als Bittermandelöl durch Destillation von bitteren Mandeln gewonnen; ein so erhaltenes Produkt ist stets blausäurehaltig und daher mehr oder weniger giftig. Durch Behandeln mit dünner Kalilauge kann ihm die Blausäure entzogen werden. Benzaldehyd an und für sich ist nicht giftig.

Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser. Die bitteren Mandeln enthalten neben fettem Öle etwa 3 Proz. Amygdalin und ein Ferment (oder Enzym), das Emulsin.

Das Amygdalin ist ein Glycosid und zerfällt bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren oder gewisser Fermente in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd.



Das Emulsin nun ist ein solches Ferment, welches die Spaltung des Amygdalins in die angeführten Körper zu bewirken im stande ist. Bei Abwesenheit von Wasser wirken Amygdalin und Emulsin aufeinander nicht ein, die Spaltung findet aber statt, wenn Wasser hinzutritt.

Darstellung. 12 T. bitterer, von Bruchstücken freier Mandeln werden in ein gröbliches Pulver verwandelt und durch Pressen bei gewöhnlicher Temperatur vom fetten Öle soweit wie möglich befreit. Der Preßrückstand wird fein gepulvert und in einer geräumigen Destillierblase mit 20 T. Wasser zu einem Brei sorgfältig angerührt. Man dichtet das Destillationsgefäß und überläßt das Ganze 12 Stunden sich selbst. Während dieser Zeit hat das Emulsin Gelegenheit, auf das Amygdalin einzuwirken. Nach Verlauf von 12 Stunden ist die Spaltung des Amygdalins sicher vollendet. Man destilliert nun, am besten, indem man gespannten Wasserdampf in den in der Blase enthaltenen Brei einleitet, unter möglichst guter Kühlung 9 T. ab, indem man das Destillat in einer Vorlage sammelt, welche 3 T. Spiritus enthält. Man stellt hierauf den Gehalt des Destillates an Blausäure fest und verdünnt dasselbe mit einer Mischung von 1 T. Spiritus und 3 T. Wasser so weit, daß 1000 T. Bittermandelwasser 1 T. Blausäure enthalten.

Das Bittermandelwasser ist eine Auflösung von Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) in stark verdünntem Alkohol. Die Anwesenheit von Blausäure zeigt sich dadurch, daß durch Zusatz von Silbernitrat ein Niederschlag von weißem Cyansilber, AgCN, entsteht, das in Ammoniak leicht löslich ist. Das Vorhandensein von Benzaldehyd erkennt man daran, daß das Bittermandelwasser auch nach dem Versetzen mit Silbernitrat im Überschuß seinen Bittermandelgeruch behält, denn nur die Blausäure, nicht aber der Benzaldehyd wird durch Silbernitrat gebunden. — Der Benzaldehyd ist zum Teil als solcher, zum Teil auch, mit der Blausäure verbunden, als Benzaldehydcyanhydrin vorhanden (s. unten).

Auch andere Pflanzen, z. B. die Blätter von *Prunus Laurocerasus*, enthalten Amygdalin und geben daher bei der Destillation ähnliche Wässer wie die bitteren Mandeln.

Über die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Benzaldehydcyanhydrin, Benzaldehydcyanhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})(\text{CN})$. Benzaldehyd und Blausäure vereinigen sich auch in wäßriger Lösung miteinander zu einem Benzaldehydcyanhydrat oder Benzaldehydcyanhydrin genannten Körper. Dieser ist daher stets im Bittermandelwasser enthalten, er wird durch Einwirkung von Alkalien in Benzaldehyd und Blausäure gespalten.

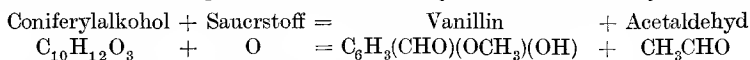
Zimtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$, Phenylacrylaldehyd, bildet den Hauptbestandteil des *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae Cinnamomi*. Es besitzt den würzigen Geruch des Zimtöls und bildet eine farblose Flüssigkeit, die schwerer als

Wasser ist. Mit Natriumbisulfit verbindet sich der Zimtaldehyd zu einer in Wasser löslichen Verbindung (s. Zimtöl). Durch Oxydation geht er in Zimtsäure über.

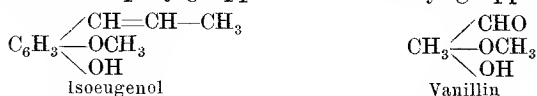
Salicylaldehyd, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ (1), Ortho-Oxybenzaldehyd ist im ätherischen Öl von *Spiraea ulmaria* enthalten.

Protokatechnaldehyd, $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ (1), (3), (4), 3,4-Dioxybenzaldehyd, entsteht aus Piperonal und Vanillin durch Erhitzen mit Salzsäure. Er bildet farblose, bei 153° schmelzende Kristalle.

Vanillin ist der Monomethyläther des Protokatechualdehyds, $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ (1), (3), (4). Es ist bis zu 2 Proz. enthalten in den Vanilleschoten und den Früchten einiger anderer Orchideen. Künstlich wurde es zuerst aus dem Coniferin, einem in dem Cambiumsaft der Coniferen enthaltenen Glycosid dargestellt. Durch Oxydation gibt das Coniferin zuerst Glucovanillin, welches sich durch Einwirkung verdünnter Säuren in Traubenzucker und Vanillin spaltet. Man kann auch zuerst die Spaltung des Coniferins in Traubenzucker und Coniferylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3$, vornehmen. Letzterer gibt dann bei der Oxydation Acetaldehyd und Vanillin.



Neuerdings wird das Vanillin durch Oxydation von Isoeugenol gewonnen, wobei die Propenylgruppe in die Aldehydgruppe übergeht.



Das Vanillin bildet farblose, bei 80° schmelzende Kristalle. Es sublimiert leicht und unzersetzt. Durch Oxydation wird das Vanillin in Vanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OH)(COOH)$ übergeführt.

Piperonal oder Heliotropin ist der Methylenäther des Protokatechualdehyds, $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$. Es entsteht durch Oxydation der Piperinsäure $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH:CH:CH:CHCOOH}$, welche neben Piperidin aus dem im schwarzen Pfeffer enthaltenen Alkaloid Piperin, $C_{17}H_{12}NO_3$, durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entsteht. Ferner entsteht es durch Oxydation von Saffrol oder Isosaffrol, wobei die Seitenkette wie bei der Bildung von Vanillin aus Isoeugenol in die Aldehydgruppe verwandelt wird. Aus Protokatechualdehyd erhält man das Piperonal durch Behandlung mit Methylenjodid und Kalilauge. Das Piperonal bildet farblose, angenehm nach Heliotrop riechende Kristalle, die bei 37° schmelzen.

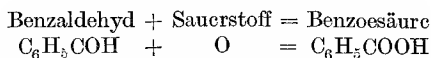
Säuren.

Die aromatischen Säuren leiten sich vom Benzol dadurch ab, daß Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen, —COOH, ersetzt werden, und zwar kann die Ersetzung entweder im Kern oder in den Seiten-

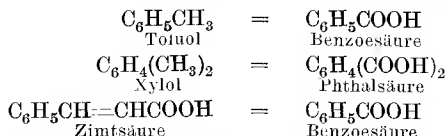
ketten stattfinden. — Je nach Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen sind die Säuren einbasisch, zweibasisch u. s. w.

Allgemeine Bildungsweisen.

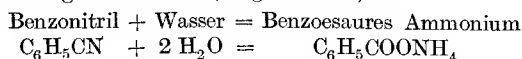
1. Durch Oxydation der aromatischen Alkohole und Aldehyde, z. B.



2. Durch Oxydation Seitenketten enthaltender aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dabei wird jede Seitenkette, sie sei so lang und konstituiert wie sie wolle, in die Carboxylgruppe verwandelt. Es geben daher bei energischer Oxydation:



3. Durch Verseifung der Nitrile (vergl. S. 406)



Die aromatischen Säuren sind meist feste Körper. In Wasser sind sie meist schwer löslich und werden daher durch Mineralsäuren aus ihren Salzlösungen in der Regel abgeschieden.

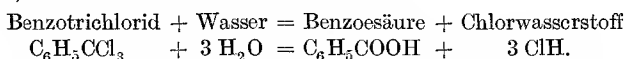
Einbasische Säuren.

Benzoessäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, *Acidum benzoicum*, kommt fertig gebildet in einigen Harzen, namentlich im Benzoe harz vor. Perubalsam, Tolubalsam und Ylang-Ylangöl enthalten Ester der Benzoessäure. Endlich ist ein Derivat der Benzoessäure, die Hippursäure oder das Benzoylglycocoll, im Harn der Pflanzenfresser enthalten.

Darstellung. 1. Aus Benzoe harz auf nassem Wege. Grobgepulvertes Benzoe harz wird mit einem Überschuß frisch bereiteter Kalkmilch einige Tage erwärmt, dann einige Zeit gekocht. Die Flüssigkeit wird noch warm filtriert und das Filtrat, welches Calciumbenzoat enthält, mit Salzsäure versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Die ausgeschiedene Säure wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

2. Aus Hippursäure. Pferdcharn wird mit Natriumcarbonat so weit neutralisiert, daß er nur ganz schwach sauer reagiert. Man dampft ihn dann auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens ein, fügt Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu und stellt ihn beiseite. Nach einigen Tagen haben sich Kristalle von Hippursäure abgeschieden. Man sammelt dieselben, löst sie in salzsäurehaltigem Wasser auf und kocht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde (vgl. S. 464). Nach dem Erkalten kristallisiert die Benzoessäure heraus und wird durch Umkristallisieren gereinigt.

3. Aus Toluol. Erhitztes Toluol wird mit Chlor behandelt und dadurch in Benzotrichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, übergeführt. Letzteres gibt durch Einwirkung von Wasser (oder Alkalien) Benzoessäure und Chlorwasserstoff.

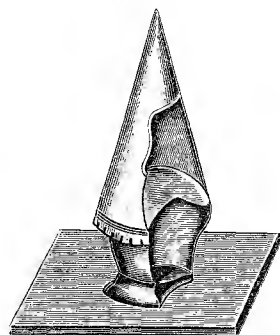


Auch durch Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird Benzoesäure gebildet.

Die nach den angeführten Methoden gewonnene Benzoessäure kann zwar in sehr reinem Zustande erhalten werden, indessen dürfen so hergestellte Präparate pharmazeutische Verwendung nicht finden; die vom Arzneibuch vorgeschriebene Benzoessäure ist vielmehr lediglich durch Sublimation von Benzoecharz darzustellen. Reine Benzoessäure bildet farblose, beinahe geruchlose Kristalle, die bei 120° schmelzen. Sie siedet bei 250° ohne Zersetzung.

4. *Acidum benzoicum e resina.* Zur Darstellung mischt man gröblich gepulvertes Benzoecharz, welches von Zimtsäure frei sein muß (Siambenzoe, nicht Sumatrabenzoe), mit etwa gleichen Teilen Seesand oder Infusorienerde und unterwirft das Gemisch der Sublimation. Für kleine Mengen benützt man als Apparat einen eisernen Pillenmörser, über welchen eine Papierdüte gestülpt ist, über den Mörser bindet man außerdem ein durchlöcherter Papier oder Gaze, um zu verhindern, daß die etwa zurückfallenden Kristalle wieder in den Mörser gelangen (Fig. 42). Für Gewinnung größerer Mengen gibt es besondere Apparate. — Die Sublimation nimmt man auf einem Sandbade erst bei gelinder, dann bei gesteigerter Temperatur vor. Nach dem Erkalten finden sich die Benzoessäurekristalle an der Papierdüte hängend vor. Der Sublimationsrückstand kann zu kosmetischen und Räucherzwecken benützt werden.

Fig. 42.



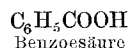
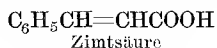
Die Benzoessäure des Arzneibuches ist nicht reine Benzoessäure, sondern enthält gewisse brenzliche Produkte, welche ihr Geruch und Färbung verleihen. — Der hohe Preis des Benzoecharzes und der aus ihm dargestellten Benzoessäure ist Veranlassung zu mannigfachen Fälschungen. Am bequemsten ist natürlich eine Fälschung mit der billigen künstlichen Säure, und falls die Fälschung in der Weise erfolgt, daß man die künstliche Säure gleich dem zu sublimierenden Harze zusetzt, so ist sie nur schwer nachzuweisen. Es empfiehlt sich daher, den Bedarf an diesem Präparat durch eigene Darstellung zu decken.

Die officinelle Benzoessäure aus Harz bildet gelbliche oder gelbbraune Blättchen oder Nadeln von seidenartigem Glanze und zugleich benzoeartigem und brenzlichem Geruch. 1 T. löst sich in 370 T. kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser auf. In Alkohol, Chloroform und Äther ist sie reichlich löslich, mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Die Dämpfe der Benzoesäure reizen die Schleimhäute und erregen Husten und Niesen. Im Reagenszylinder erhitzt, schmilzt die Benzoessäure zunächst zu einer gelblichen oder bräunlichen Flüssigkeit, dann aber verflüchtigt sie sich entweder gänzlich oder mit Hinterlassung eines nur geringen kohligen Rückstandes. Der obere, kältere Teil des Glases ist dann mit feinen Kristallnadeln bedeckt.

Prüfung. Werden 0,2 g Benzoessäure mit 20 ccm Wasser und 1 ccm Normalkalilauge übergossen und unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen, so entsteht in der klar abgegossenen Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Ferriehloridlösung ein schmutzigröter (rosaroter) Niederschlag. In der Regel ist auch die über diesem sich absetzende Flüssigkeit rosarot gefärbt. (Soll beweisen, daß aus Harz sublimierte Benzoessäure vorliegt; die Rosafärbung durch Eisenehlorid erfolgt durch die

Anwesenheit der aus dem Harz stammenden brenzlichen Beimengungen.) — Wird 1 T. der Säure mit einer Lösung von 1 T. Kaliumpermanganat und 10 T. Wasser in einem lose verkorkten Reagierzylinder schwach erwärmt, so soll nach dem Erkalten beim Öffnen kein Geruch nach Bittermandelöl auftreten. Diese Prüfung richtet sich auf einen Gehalt an *Zimtsäure* (aus Sumatrabenzoe). Zimtsäure wird durch Oxydation zuerst in *Benzaldehyd* verwandelt, durch stärkere Oxydation in Benzoesäure, indem die ganze Seitenkette in eine Carboxylgruppe übergeht.



0,1 g Benzoesäure soll mit 1 cem Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung geben (reine Benzoesäure gibt farblose Lösung). Wird durch Zusatz von 2 cem verdünnter Schwefelsäure die Benzoesäure wieder ausgeschieden und die Mischung mit 5 cem Kaliumpermanganatlösung versetzt, so soll die Flüssigkeit nach Verlauf von 4 Stunden fast farblos sein. (Bezieht sich auf eine Verfälschung mit Benzoesäure anderer Herkunft. Reine Benzoesäure nämlich reduziert Kaliumpermanganat kaum, wohl aber das brenzliche Bestandteile enthaltende Präparat des Arzneibuches.) — 0,2 g Benzoesäure werden mit 0,3 g chlorfreiem Calciumcarbonat unter Zusatz von etwas Wasser gemischt, eingetrocknet und geglüht. Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und mit Wasser auf 10 cem verdünnt. Diese Flüssigkeit soll durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt werden. Starke Trübung würde einen hohen Chlorgehalt anzeigen. Dieser würde darauf hinweisen, daß dem Präparat Benzoesäure aus Toluol beigemengt worden ist. Diese ist gewöhnlich aus Benzotrichlorid dargestellt und in diesem Falle stets chlorhaltig, da immer kleine Mengen von *Chlorbenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCOOH}$, bei der Darstellung entstehen. Chlorhaltige Benzoesäure erkennt man auch leicht daran, daß eine kleine Menge der Säure an einem gut ausgeglühten Kupferdraht in eine nichtleuchtende Flamme gebracht, diese grün färbt (infolge der Bildung von flüchtigem Kupferchlorid). Reine Benzoesäure färbt die Flamme nicht.

Als einbasische Säure liefert die Benzoesäure nur neutrale Salze. Die Salze heißen „Benzolate“.

Natriumbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, *Natrium benzoicum*, wird durch Sättigen von Benzoesäure mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat erhalten. Es bildet ein trockenes weißes Pulver, das in 1,5 T. Wasser, schwieriger in Spiritus löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und verbrennt dann unter Hinterlassung eines kohigen Rückstandes, der hauptsächlich aus Natriumcarbonat besteht. Die 10prozentige wäßrige Lösung reagiere schwach sauer und gebe beim Ansäuern mit Salzsäure einen Brei von Benzoesäurekristallen, welche in Äther löslich sind.

Ammoniumbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$, *Ammonium benzoicum*, entsteht durch Sättigen von Benzoesäure mit Ammoniak.

Ferribenzoat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe}$, *Ferrum benzoicum oxydatum*, ist ein in Wasser unlösliches isabelfarbiges Pulver.

Hippursäure, CH_2COOH , *Benzoylamidoessigsäure*. In der Amidoessigsäure oder Glycocoll, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, können die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe durch Säurereste vertreten werden. Tritt z. B. der Rest der Benzoesäure, der Benzoylrest, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ —, für ein H-Atom ein, so erhält man das *Benzoylglycocoll*, $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{COOH}$, oder die *Hippursäure*; — durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt dieselbe unter Wasseraufnahme in Glycocoll und Benzoesäure.

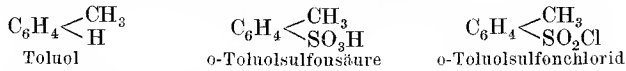
Benzoesäurebenzylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, ist ein Bestandteil des im Perubalsam enthaltenen *Cinnamins*.

Benzoesäureguajakolester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, *Benzoylguajakol*, wird unter dem Namen *Benzosol* als Ersatz für Guajakol verwendet. Er bildet farblose bei 59° schmelzende Kristalle.

Sulfobenzoesäuren. Wie in Kohlenwasserstoffen, so sind auch in der Benzoesäure H-Atome durch die Sulfonsäuregruppe ersetzbar. $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$, o-, m- und p-Sulfobenzoesäure. Von der Ortho-Sulfobenzoesäure leitet sich das Saccharin ab, indem in den beiden Säuregruppen die beiden OH-Gruppen zusammen durch die Imidogruppe, NH, ersetzt sind.

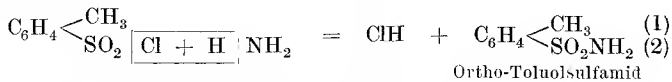
Saccharin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}\text{>NH}$, Benzoesäuresulfinid, Ortho-Sulfamidobenzoesäureanhydrid.

Toluol wird durch Schwefelsäure sulfoniert und die gebildete o-Toluolsulfonsäure durch Chlorphosphor in o-Toluolsulfonchlorid übergeführt:

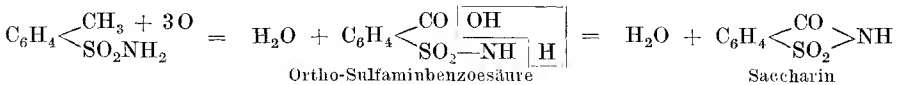


Gleichzeitig entstandene p-Toluolsulfonsäure liefert p-Toluolsulfonchlorid, welches fest ist und von dem flüssigen o-Toluolsulfonchlorid durch Ausschleudern getrennt wird.

Das o-Toluolsulfonchlorid wird durch Behandeln mit Ammoniak in o-Toluolsulfamid verwandelt:



und dieses durch Kaliumpermanganat zu Saccharin oxydiert.



Farbloses, kristallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer löslich. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauen Alkalien, ca. 600mal süßer als Zucker. Der Verkauf des Saccharins unterliegt gesetzlichen Beschränkungen.

Das Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{SO}_2\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{Na}$, das in Wasser sehr leicht löslich ist, kommt als Saccharin, leicht löslich, in den Handel.

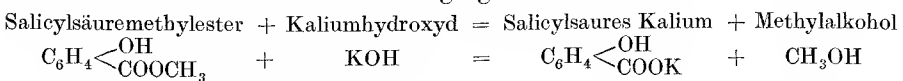
Oxysäuren.

Phenolsäuren.

Enthält eine aromatische Säure eine Hydroxylgruppe im Benzolkern, so zeigt sie außer den Eigenschaften einer Säure die eines Phenols, ist dagegen eine Hydroxylgruppe in eine Seitenkette eingetreten, so haben wir es mit einer Alkoholsäure zu tun.

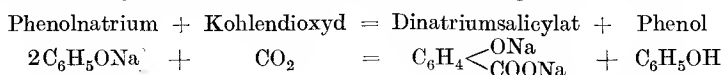
Von der Benzoesäure leiten sich 3 Phenolsäuren ab, o-, m- und p-Oxybenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$.

Salicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$, Ortho-Oxybenzoesäure, *Acidum salicylicum*, kommt als Salicylsäuremethylester im ätherischen Öl von *Gaultheria procumbens* (Wintergreenöl) vor und wurde aus diesem früher durch Behandeln mit Kalilauge gewonnen.



Gegenwärtig wird sie fabrikmäßig in großem Maßstabe aus Phenol dargestellt.

Darstellung. Nach dem älteren Verfahren mischt man geschmolzenes Phenol mit so viel konzentrierter Natronlauge, als zur Bildung von Phenolnatrium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, erforderlich ist, und dampft die Lösung zur Trockne. Das resultierende staubig-pulverige Phenolnatrium wird in einer metallenen Retorte auf 100° erhitzt und einem Strome trockener Kohlensäure ausgesetzt. Die Temperatur wird sehr allmählich gesteigert. Bei 180° beginnt Phenol überzugehen. Man läßt sie nun rasch bis 220° steigen und erhält sie zuletzt auf 250° , bis Phenol nicht mehr überdestilliert. Es ist jetzt Dinatriumsalicylat entstanden. Der Vorgang ist folgender:

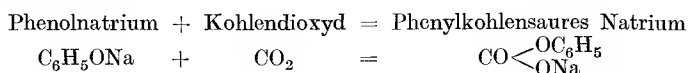


Das Dinatriumsalicylat wird in Wasser gelöst und die Salicylsäure durch Zusatz von Salzsäure ausgeschieden.

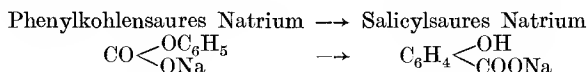
Bei diesem Verfahren wird nur die Hälfte des Phenols in Salicylsäure übergeführt.

Behandelt man aber das Phenolnatrium unter Druck mit Kohlendioxyd, so gelingt es, das ganze Phenol in Salicylsäure überzuführen.

Aus Phenolnatrium und Kohlensäure entsteht dann zunächst phenylkohlen-saures Natrium



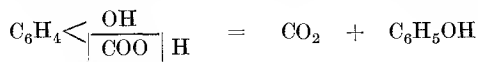
Beim raschen Erhitzen lagert sich das phenylkohlen-saure Natrium zu salicyl-saurem Natrium um.



Das gebildete Natriumsalicylat wird in Wasser gelöst, aus der Lösung wird die in Wasser schwer lösliche Salicylsäure durch Salzsäure gefällt und durch Umkristallisieren aus Wasser oder durch Sublimation gereinigt.

Wesentlich ist, daß zur Darstellung Natriumhydroxyd benützt wird; bei Anwendung von Kaliumhydroxyd resultiert nicht Ortho-Oxybenzoesäure oder Salicylsäure, sondern Para-Oxybenzoesäure.

Die Salicylsäure bildet weiße, leichte, nadelförmige Kristalle oder ein weißes kristallinisches Pulver. Sie besitzt einen adstringierenden, süßsäuerlichen Geschmack. 1 T. löst sich in 500—600 T. Wasser mittlerer Temperatur, viel leichter löst sie sich in heißem Wasser und heißem Chloroform, am leichtesten in Spiritus und Äther. Sie schmilzt bei etwa 157° und kann bei weiterem vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Beim schnellen Erhitzen spaltet sie sich in Phenol und Kohlensäure.



Ihre wäßrige oder alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine, lange Zeit beständige, violette Färbung; in großer Verdünnung erscheint dieselbe mehr violetttrüblich.

Prüfung. In dem 6fachen Gewicht reiner konzentrierter Schwefelsäure soll sich die Salicylsäure in der Kälte ohne Färbung auflösen (Verunreinigungen würden bräunliche Färbung veranlassen). — Werden 0,5 g Salicylsäure in 10 cem einer 10prozentigen Natriumcarbonatlösung gelöst und die filtrierte Lösung mit Äther ausgeschüttelt, so soll derselbe beim Verdampfen keinen nach Karbolsäure riechenden Rückstand hinterlassen (Phenol, da dieses nur mit ätzenden, nicht aber mit kohlensauen Alkalien Salze bildet. Die Gegenwart von Phenol kann meist auch schon am Geruch der Salicylsäure erkannt werden, da reine Salicylsäure geruchlos ist). — Die alkoholische Lösung der Salicylsäure soll beim freiwilligen Verdunsten vollkommen weiße Kristalle hinterlassen. (Eine Färbung, namentlich der Ränder, würde auf Verunreinigungen deuten.) — Eine Lösung von 1 T. Salicylsäure in 10 T. Weingeist soll nach dem Ansäuern mit nur wenig Salpetersäure durch einige Tropfen Silbernitratlösung nicht verändert werden (Chloride würden weiße Trübung verursachen). Beim Erhitzen soll sie keinen Rückstand hinterlassen.

Die Salicylsäure ist eine einbasische Säure, denn sie enthält nur eine Carboxylgruppe. Ihre Salze, „Salicylate“ genannt, entstehen dadurch, daß das H-Atom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt wird. Unter Umständen kann aber auch noch das H-Atom der OH-Gruppe durch Metall vertreten werden, wie z. B. das Dinatriumsalicylat, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{COONa} \end{smallmatrix}$, zeigt. Diese Salze werden wie die Phenolate schon durch Kohlensäure zerlegt und in die eigentlichen Salze der Salicylsäure verwandelt.

Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH) \cdot COONa + \frac{1}{2} H_2O$, *Natrium salicylicum*.

Darstellung. 100 T. Salicylsäure werden in etwa 300 T. 50prozentigem Alkohol gelöst und hierauf nach und nach mit 60—61 T. Natriumbicarbonat versetzt. Die noch schwach sauer reagierende Lösung wird filtriert und möglichst rasch zur Trockne gebracht.

Das Natriumsalicylat bildet weiße, glänzende, kristallinische Schüppchen. 1 T. löst sich in 0,9 T. Wasser oder 6 T. Weingeist. Die konzentrierte wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt; Salzsäure scheidet aus ihr weiße, in Äther leicht lösliche Kristalle von Salicylsäure aus. Die verdünnte Lösung (1 : 1000) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Beim Erhitzen hinterläßt das Salz einen kohligen Rückstand, der auf Zusatz von Säuren aufbraust (Natriumcarbonat) und die nicht leuchtende Flamme gelb färbt (Natriumflamme).

Prüfung. Die konzentrierte wäßrige Lösung reagiere nur schwach sauer; sie sei farblos und röte sich nach einigem Stehen nur ganz schwach. — Von konzentrierter reiner Schwefelsäure werde das trockene Salz ohne Aufbrausen (Natriumcarbonat) und ohne Färbung (fremde organische Verbindungen) gelöst. — Die 5prozentige wäßrige Lösung werde weder durch Baryumnitrat (Sulfate) oder Schwefelwasserstoffwasser (Metalle), noch nach Zufügung von Salpetersäure und nach dem Auflösen der dadurch abgeschiedenen Kristalle in Weingeist, durch Silbernitrat getrübt (Chloride).

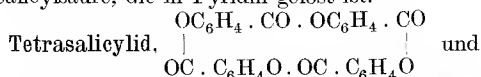
Wismutsalicylat (basisches), $C_6H_4(OH)COOBi(OH)_2$, *Bismutum subsalicylicum*, wird dargestellt durch Erhitzen von Wismuthhydroxyd, $Bi(OH)_3$, mit Salicylsäure in der berechneten Menge bei Gegenwart von Wasser.

Es ist ein farbloses, lockeres, mikrokristallinisches Pulver, in Wasser fast unlöslich. Es enthält 63 Proz. Wismutoxyd und sei frei von Wismutnitrat. Es wird als Darmantisepticum angewendet.

Quecksilbersalicylat (sekundäres), *Hydrargyrum salicylicum*, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} > Hg$, wird durch Erwärmen von gelbem Quecksilberoxyd mit Salicylsäure und Wasser erhalten. Es ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in Natronlauge und in Alkalichloriden, z. B. Kochsalzlösung.

Salicylide sind anhydridartige Verbindungen der Salicylsäure. Das einfachste Salicylid würde sich von der Salicylsäure durch Austritt von H_2O aus 1 Molekel der Säure ableiten und die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix}$ haben. Ein solches Salicylid ist nicht bekannt, wohl aber gibt es Verbindungen, in denen mehrere Molekeln des einfachen Salicylids zusammengetreten sind.

Disalicylid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \cdot OC \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \cdot O \end{smallmatrix} > C_6H_4$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen ($COCl_2$) auf Salicylsäure, die in Pyridin gelöst ist.



Polysalicylid, $(C_6H_4OCO)_n$, entstehen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure, die in Xylol gelöst ist. Durch Kochen mit Chloroform werden die beiden Verbindungen getrennt. Es löst sich nur das Tetrasalicylid, welches aus der Lösung mit Kristallchloroform, $(C_7H_4O_2)_4 + 2 CHCl_3$, in großen Kristallen auskristallisiert. Diese Eigenschaft des Tetrasalicylids wird zur Reinigung von Chloroform benützt (Chloroform *Anschütz*) (s. S. 310).

Salicylsäuremethylester, $C_6H_4(OH)COOCH_3$, ist der Hauptbestandteil des ätherischen Wintergreenöls von *Gaultheria procumbens*. Er kann künstlich dargestellt werden durch Erhitzen einer Lösung von Salicylsäure in Methylalkohol mit etwas konzentrierter Schwefelsäure oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung. Der Ester ist eine farblose, bei 224° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Salol, $C_6H_4(OH)CO_2C_6H_5$, Salicylsäurephenylester, *Phenylum salicylicum*, entsteht aus Salicylsäure und Phenol unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel (Kaliumbisulfat, Phosphorpentachlorid u. a.).



Weißes, kristallinisches Pulver, Schmelzpunkt 42° , fast unlöslich in Wasser, 1 T. ist löslich in 10 T. Weingeist oder 0,3 T. Äther, auch in Chloroform. Die weingeistige Lösung gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung violette Färbung. Salol, mit der 50fachen Menge Wasser geschüttelt, gebe ein Filtrat, welches weder durch Eisenchlorid (Salicylsäure = violette Färbung), noch durch Baryumnitrat (weißer N. = Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (weißer N. = Chloride) verändert werden darf.

Acetylsalicylsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \cdot OC \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$, Aspirin, entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäure. Sie bildet farblose Kristalle, die bei 138° schmelzen und mit Eisenchloridlösung keine Violettfärbung geben. Tritt die Violettfärbung auf, so enthält das Präparat freie Salicylsäure. Durch Kochen mit Wasser wird die Acetylsalicylsäure in Salicylsäure und Essigsäure zerlegt.

Nicht zu verwechseln mit der Acetylsalicylsäure ist die Salicylessigsäure von der Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_2COOH \\ \diagup \quad \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$.

Dioxybenzoesäuren, $C_6H_3(OH)_2COOH$. Es sind sechs isomere Verbindungen dieser Formel bekannt. Von diesen soll nur die

Protokatechusäure, $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow COOH (1) \\ - OH (3) \\ \searrow OH (4) \end{matrix}$, erwähnt werden. Diese Säure entsteht aus

vielen Harzen, so auch aus dem Katchu durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. Sie bildet farblose Kristalle, die bei 190^0 schmelzen.

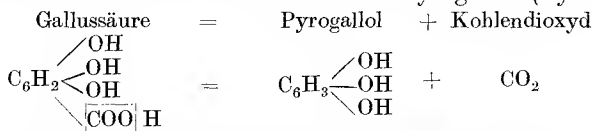
Von der Protokatechusäure leitet sich die Vanillinsäure, $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow COOH (1) \\ - OCH_3 (3) \\ \searrow OH (4) \end{matrix}$, Methylprotokatechusäure, ab (vergl. Vanillin S. 461).

Dimethylprotokatechusäure, $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$, ist die Veratrumsäure.

Methylenprotokatechusäure, $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow COOH \\ - O \\ \searrow OCH_2 \end{matrix}$, ist die durch Oxydation von Piperonal (s. S. 461) entstehende Piperonysäure. Veratrumsäure ist im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*), Piperonysäure in der Cotorinde enthalten.

Trioxybenzoesäuren, $C_6H_2(OH)_3COOH$. Von den verschiedenen isomeren Säuren dieser Formel ist für uns von Interesse die

Gallussäure, $C_6H_2 \begin{matrix} \swarrow COOH (1) \\ - (OH)_3 (3, 4, 5) \end{matrix}$, *Acidum gallicum*. Sie ist im freien Zustande in den Galläpfeln, im Tee, in den Divi-Divischoten (Früchten von *Caesalpinia coriaria*), in der Granatwurzel und in anderen Pflanzen enthalten. Man erhält sie aus Galläpfelpulver, indem man dieses mit Wasser einige Wochen lang stehen läßt, wobei die gewöhnliche Gallusgerbsäure (Tannin) unter Wasseraufnahme in Gallussäure übergeht. Dieselbe Reaktion findet in kürzerer Zeit beim Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren statt. Die Gallussäure kristallisiert mit 1 Molekel H_2O in dünnen, seidenglänzenden Nadeln; sie löst sich in 100 T. kaltem oder 3 T. siedendem Wasser, auch in Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. Ihre wäßrigen Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tiefblau. Wegen ihrer Eigenschaft, Gold- und Silbersalze zu reduzieren, hat sie Anwendung in der Photographie zum Hervorrufen der Bilder gefunden. Sie schmilzt bei 240^0 , bei weiterem Erhitzen spaltet sie sich in Kohlensäure und Pyrogallol (Pyrogallussäure)



Wismutsubgallat, $C_6H_2(OH)_3COOBi(OH)_2$, *Bismutum subgallicum*, Dermatol, wird dargestellt durch Fällen einer Lösung von Wismutnitrat in Eisessig durch Natriumgallat oder durch Erwärmen von Wismuthydroxyd, $Bi(OH)_3$, mit der berechneten Menge Gallussäure und Wasser.

Gelbes, geruchloses Pulver, in Wasser unlöslich, löslich in Natronlauge. Dient als Trockenantisepticum bzw. als Jodoformersatz. Es hinterläßt beim Glühen etwa 52 Proz. Wismutoxyd.

Gerbsäuren.

Unter Gerbsäuren oder Gerbstoffen versteht man eine Reihe in verschiedenen Vegetabilien vorkommender stickstofffreier Substanzen,

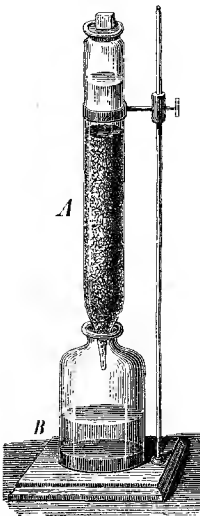
welche mehr oder weniger zusammenziehend (adstringierend) schmecken, die Eigenschaft besitzen, Eiweißstoffe und Leims-substanzen zu fällen und mit dem Gewebe der tierischen Haut unlösliche Verbindungen einzugehen (d. i. diese zu gerben).

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Gerbstoffe zum Teil Glycoside der Gallussäure, d. h. ätherartige Verbindungen derselben mit Zucker; sie spalten sich daher beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure und Traubenzucker. Einige Gerbsäuren liefern bei der Spaltung statt Traubenzucker Phloroglucin. Die Konstitution der Gerbsäuren ist noch nicht aufgeklärt.

Gallusgerbsäure, gewöhnliche Gerbsäure, Tannin, *Acidum tannicum*, findet sich in großer Menge in den Galläpfeln. Letztere sind pathologische Konkretionen, welche auf Blättern von Eichen durch den Stich der Gallwespe, *Cynips Gallae tinctoriae*, entstanden sind. Am reichsten an Gerbsäure sind die aus dem Orient stammenden Galläpfel. Für die beste Sorte gelten die aus Aleppo. Sehr reich an Tannin sind auch die auf *Rhus*-Arten wachsenden chinesischen Galläpfel.

Darstellung. Eine beliebige Menge gröblich gestoßener, aber vom feinen Pulver befreiter Galläpfel wird in den unten mit einem Wattepfropf geschlossenen und der Glasflasche B aufsitzenden Extraktionsapparat A gebracht und nun mit einer Mischung von 30 Volumen Äther, 5 Volumen Wasser und 2 Vo-

Fig. 43.



lumen Weingeist so weit übergossen, daß die Flüssigkeit etwas über den Galläpfeln steht. Man verschließt das Gefäß mit einem gut passenden Korke. Nach 12—24 Stunden läßt man die Flüssigkeit ablaufen, gießt ein neues Quantum der Äthermischung auf und wiederholt diese Operation so oft, bis die Galläpfel erschöpft sind. Man schüttelt nun die vereinigten Auszüge mit etwa $\frac{1}{4}$ Volumen Wasser, welches dem Äther fast alle Gerbsäure entzieht. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere wäßrige, dunkel gefärbte, enthält die Gerbsäure neben geringen Mengen Alkohol und Äther, die obere Schicht besteht aus Äther, welche geringe Mengen Chlorophyll, Fett und andere Substanzen gelöst enthält. Man trennt beide Schichten durch einen Scheidetrichter. Durch Entwässern der ätherischen Flüssigkeit über Calciumchlorid und darauf folgende Destillation kann der größte Teil des Äthers wiedergewonnen werden, durch Verdunsten und Eindampfen der wäßrigen Gerbsäurelösung erhält man die Gerbsäure oder das Tannin, welches man nach sorgfältigem Trocknen in Pulverform bringt.

In den Handel kommt die Gerbsäure entweder als weißliches Pulver oder in Form glänzender Schüppchen (*Acidum tannicum levissimum*). Sie löst sich in der gleichen Menge Wasser oder in der doppelten Menge Weingeist klar auf. Die wäßrige Lösung besitzt einen eigentümlichen loheartigen, aber nicht ätherischen Geruch; sie reagiert sauer und schmeckt adstringierend. 1 T. Gallusgerbsäure löst sich ferner klar in 2 T. Glycerin auf; in absolutem Äther dagegen ist sie unlöslich, wohl aber löst sie sich in Wasser und Alkohol enthaltendem Äther. Aus einer 20prozentigen Lösung wird sie durch Koch-

salz gefällt (ausgesalzen). Mit Eisenchlorid geben Gerbsäurelösungen einen blauschwarzen Niederschlag von Ferritannat. Mit Bleisalzen entsteht unlösliches Bleitannat (*Plumbum tannicum*); überhaupt sind die Salze der Gerbsäure mit Schwermetallen durch Schwerlöslichkeit charakterisiert. Unlösliche Verbindungen gibt die Gerbsäure ferner mit Blut und Eiweiß — daher ihre Anwendung zum Stillen von Blutungen —, ferner mit fast allen Alkaloiden. Aus dem letzteren Grunde ist sie ein wertvolles Arzneimittel, das bei allen Vergiftungen mit Pflanzengiften in erster Linie gereicht wird. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird die Gallusgerbsäure durch Wasseraufnahme in Gallussäure verwandelt.

Prüfung. 2 ccm einer wäßrigen Gerbsäurelösung (1 = 6) geben mit 2 ccm Weingeist gemischt eine klare Flüssigkeit (Trübung könnte Dextrin andeuten), diese Mischung werde auch durch Zusatz von 1 ccm Äther nicht getrübt (Zucker). — 0,5 g Gerbsäure gebe beim Versaschen keinen wägbaren Rückstand (mineralische Verunreinigungen). 100 T. Gerbsäure sollen durch Trocknen bei 100° nicht mehr als 12 T. Wasser verlieren (unzulässiger Wassergehalt).

Von anderen in Pflanzen gefundenen Gerbsäuren seien nachstehende erwähnt. Sie sind jedoch sämtlich noch wenig untersucht.

Kinogerbsäure, im Kino enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxysalze grün gefärbt.

Katechugerbsäure ist im Katechu (von *Areca Catechu*) enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxysalze grün gefärbt.

Kaffee gerbsäure ist in den Kaffeebohnen enthalten. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxysalze grün gefärbt.

Eichengerbsäure, in der Eichenrinde enthalten. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelblau.

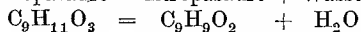
Chinagerbsäure kommt an die Chinaalkaloide gebunden in den Chinarinden vor. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxysalze grün gefärbt.

Aromatische Säuren mit der Carboxylgruppe in der Seitenkette.

Phenyllessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird erhalten durch Verseifung von Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$, mit Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure. Die Säure bildet farblose glänzende Kristalle, die bei 76° schmelzen.

α -Phenylacrylsäure, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix}$, Atropasäure, entsteht aus der Tropasäure durch Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Wasser.

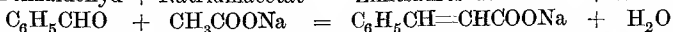
Tropasäure = Atropasäure + Wasser



Tropasäure, ist α -Phenyl- β -oxypropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown CH_2OH \end{smallmatrix}$, und entsteht als Spaltungsprodukt des Atropins.

β -Phenylacrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COOH$, Zimtsäure, *Acidum cinnamylicum*, kommt im Peru- und Tolubalsam, im Styrax und in der Sumatra-Benzoe vor. Sie entsteht ferner durch Oxydation des Zimtalkohols oder des Zimtaldehydes und wird auch synthetisch dargestellt durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Natriumacetat bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Benzaldehyd + Natriumacetat = Zimtsaures Natrium + Wasser

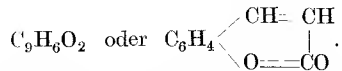


Sie kristallisiert aus Wasser in farblosen und geruchlosen Nadeln, die bei 133° schmelzen und bei 290° nicht ganz unzersetzt destillieren.

Zimtsäurebenzylester. $C_6H_5CH=CHCOOCH_2C_6H_5$, ist ein Bestandteil des Cinnamens aus dem Perubalsam.

Ortho-Oxyzimtsäure, $C_6H_4(OH) \cdot CH=CH \cdot COOH$, ist die Cumarsäure. Sie geht durch Abspaltung von Wasser leicht in ein Anhydrid über, schon wenn sie aus ihren Salzen durch andere Säuren freigemacht wird.

Das Anhydrid der Ortho-Oxyzimtsäure ist das Cumarin.



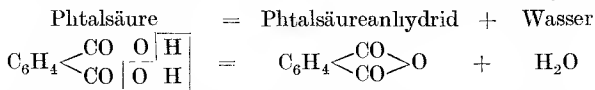
Das Cumarin ist der Riechstoff der Tonkabohnen, des Waldmeisters, des Honigklees (*Melilotus*), des Ruchgrases und anderer Pflanzen. Dargestellt wurde es früher aus den Tonkabohnen. Jetzt wird es synthetisch gewonnen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf Salicylaldehyd. Das Cumarin bildet farblose glänzende Kristalle, die bei 67^0 schmelzen. Es ist in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Äther löslich.

Zweibasische Säuren.

Dieselben leiten sich vom Benzol und dessen Homologen dadurch ab, daß zwei Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen ersetzt sind.

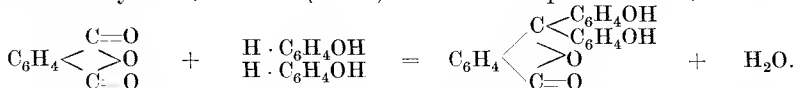
Phthalsäuren, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array}$ Von den drei theoretisch möglichen und auch bekannten Phthalsäuren ist namentlich die Ortho-Phthalsäure wichtig.

Ortho-Phthalsäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup COOH (1) \\ \diagdown COOH (2) \end{array}$, entsteht durch Oxydation des Naphthalins (s. S. 473). Sie kristallisiert aus Wasser in farblosen Prismen, welche bei 200^0 schmelzen. Beim höheren Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Phthalsäureanhydrid.



Phenolphthalein. Von besonderer Wichtigkeit ist in neuerer Zeit das Phthalsäureanhydrid für die Farbenfabrikation geworden, als Ausgangsmaterial für eine Reihe schöner Farbstoffe. Schmilzt man z. B. Phthalsäureanhydrid mit Phenolen und wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink) zusammen, so tritt ein O-Atom der Phthalsäure mit zwei H-Atomen aus zwei Phenolmolekeln unter Wasserbildung aus und man erhält ein „Phthalein“ genanntes Derivat, im vorliegenden Falle das „Phenolphthalein“, $C_{20}H_{14}O_4$.

Phthalsäureanhydrid + Phenol (2 Mol.) = Phenolphthalein + Wasser



Das Phenolphthalein ist ein farbloser Körper, der alle Eigenschaften eines Phenols besitzt. Mit Alkalien gibt es Salze, welche schön rot violett gefärbt sind. Durch Säuren wird aus den rot gefärbten Lösungen wieder das farblose Phenolphthalein abgeschieden. Auf diesem Umstande beruht die Verwendung dieses Präparates als Indikator für Acidimetrie und Alkalimetrie.

Resorcinphthalein, Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$, entsteht auf analoge Weise wie das Phenolphthalein durch Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin.

Das Fluorescein zeichnet sich durch eine prachttvolle gelbgrüne Fluoreszenz seiner alkalischen Lösungen aus, die noch in großer Verdünnung bemerkbar ist.

Läßt man auf in Eisessig gelöstes Fluorescein Brom einwirken, so werden vier H-Atome durch vier Bromatome ersetzt, und man erhält das Tetrabromfluorescein, $C_{20}H_8Br_4O_5$. Das Kaliumsalz dieses Körpers von der Formel $C_{20}H_6K_2Br_4O_5$ ist der unter dem Namen Eosin bekannte, prachttvoll rote Farbstoff.

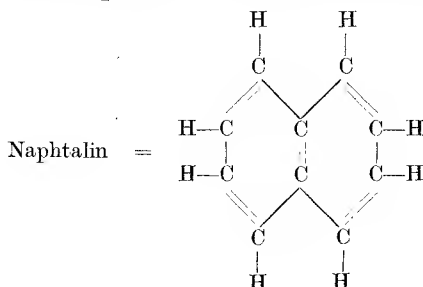
Tetrajodfluorescein, $C_{20}H_8J_4O_3$, *Eosinum jodatum*, Jodeosin, entsteht durch Einwirkung von Jod auf Eosin in alkalischer Lösung. — Braunrote, nicht kristallinische Masse oder braunrotes Pulver, in Wasser fast unlöslich, in Äther mit gelber Farbe löslich. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, ihre Lösungen sind rot gefärbt. Die Verwendung des Jodeosins als Indikator für die maßanalytische Bestimmung von Alkaloiden beruht auf folgenden Tatsachen: Jodeosin ist in reinem und freie Säure enthaltendem Wasser fast unlöslich, von Äther wird es mit gelber Farbe gelöst. Wird die wäßrige Flüssigkeit aber alkalisch, so entsteht das in Wasser mit roter Farbe lösliche Alkalisalz, während der Äther farblos wird.

Naphalingruppe.

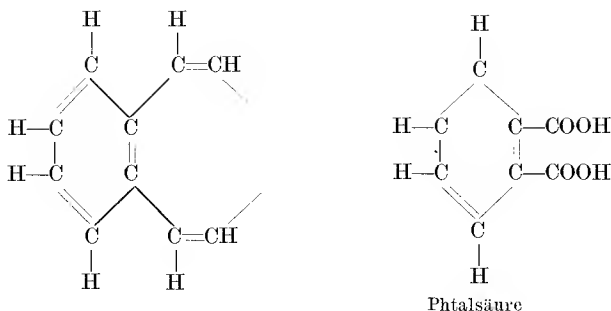
Naphtalin, $C_{10}H_8$, *Naphthalinum*.

Aus den zwischen 180 und 250° übergehenden Anteilen des Steinkohlenteeres, aus dem Schweröl, scheidet sich nach dem Erkalten ein fester Kohlenwasserstoff, das Naphtalin, aus. Um dasselbe zu reinigen, wird es zunächst von dem anhaftenden Öl durch Pressen befreit und hierauf der Sublimation unterworfen. Man erhält es so in großen, weißen, glänzenden Blättchen, welche bei 80° schmelzen, bei 218° sieden und einen eigentümlichen, durchdringenden Teergeruch besitzen. — Das Naphtalin verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur; es ist z. B. stets im Leuchtgas enthalten. Kristallinische Abscheidungen von Naphtalin in den Gasröhren geben namentlich in der kalten Jahreszeit häufig zu Verstopfungen Veranlassung. Die Dämpfe des Naphtalins verbrennen mit leuchtender, rußender Flamme.

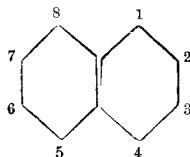
Früher war das Naphtalin ein lästiges Nebenprodukt der Teerdestillation. In neuerer Zeit jedoch findet es täglich steigende Verwertung. So wird es seines durchdringenden Geruches wegen als Schutz gegen niedere Tiere (Insekten) für Sammlungen etc. benützt. Besonders aber dient es in großem Maßstabe zur Fabrikation der Naphtalinderivate, die als Arzneimittel und zur Darstellung von Farbstoffen dienen. Ferner ist das Naphtalin ein Ausgangsprodukt zur Darstellung von künstlichem Indigo. In chemischer Hinsicht gleicht es dem Benzol ungemein. Es liefert völlig analoge Derivate wie dieses. Über seine Konstitution machen wir uns die Vorstellung, daß zwei Benzolkerne sich zu Naphtalin in nachstehender Weise verbunden haben:



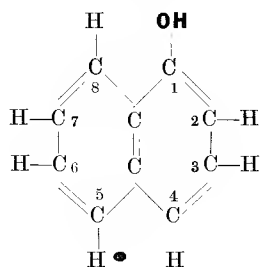
Bei der Oxydation entsteht aus dem Naphtalin Phtalsäure, indem nämlich einer der beiden Benzolkerne gesprengt wird und die nun vorhandenen Seitenketten in Carboxylgruppen verwandelt werden.



Bei den Derivaten des Naphtalins ist die Zahl der isomeren Verbindungen noch größer als beim Benzol. Es sind nämlich die entstehenden Produkte auch voneinander verschieden, wenn ein eintretender Rest näher oder entfernter der Bindungsstelle der beiden Benzolkerne eintritt. Bezeichnen wir die bei der Substituierung in Frage kommenden Kohlenstoffatome mit Ziffern,



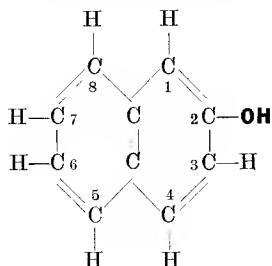
so ergibt sich, daß die Stellungen 1, 4, 5 und 8 untereinander identisch sind, denn sie sind in gleicher Weise um die Bindungsstelle der beiden Benzolkerne gruppiert. Durch Substituierung der an diesen Kohlenstoffatomen stehenden H-Atome entstehen die Alpha (α)-Derivate, z. B.



α -Naphthol.

Die OH-Gruppe könnte ebensogut an C_4 , C_5 oder C_8 stehen

Wird dagegen die Substitution an den mit 2, 3, 6 oder 7 bezeichneten Kohlenstoffatomen vorgenommen, so entstehen die Beta (β)-Derivate, z. B.

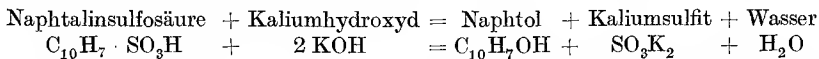


β -Naphthol.

Mit Stellung 2 sind identisch
3, 6 und 7

Naphtole, $C_{10}H_7 \cdot OH$.

Sie entsprechen dem vom Benzol sich ableitenden Phenol $C_6H_5 \cdot OH$ und werden technisch durch Schmelzen der Naphtalinsulfosäuren mit Kaliumhydroxyd gewonnen. Die α -Naphtalinsulfosäure liefert dabei α -Naphtol, die β -Naphtalinsulfosäure β -Naphtol.



α -Naphtol kristallisiert in phenolartig riechenden, seidenartig glänzenden Nadeln, die bei 94° schmelzen. — Der Siedepunkt liegt bei 280° . In heißem Wasser ist α -Naphtol ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol und in Äther. Medizinische Verwendung hat es bisher nicht gefunden; es ist giftiger als β -Naphtol.

β -Naphtol, *Naphtholum*, Beta-Naphtol, kristallisiert in glänzenden, weißen Blättchen, die bei 122° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Äther, schwer aber in heißem Wasser lösen. Der Siedepunkt liegt bei 285 — 286° . 1 T. gibt mit 1000 T. kaltem und 75 T. siedendem Wasser Lösungen, welche gegen Lackmuspapier sich neutral verhalten. In Weingeist, Äther, Chloroform, sowie Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich, in Petroläther schwer löslich.

Die wäßrige Lösung des β -Naphtols zeigt auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine violette Fluoreszenz, auf Zusatz von Chlorwasser eine weiße Trübung, welche durch überschüssiges Ammoniak verschwindet. Die so erzielte Lösung nimmt eine grüne, später braune Färbung an (Identitätsreaktion, welche auf Oxydation des Naphtols durch Chlorwasser beruht). — Eisenchloridlösung färbt die wäßrige Lösung des β -Naphtols grünlich; nach einiger Zeit erfolgt Abscheidung weißer Flocken (Identität). —

Prüfung. 1 T. Naphtol löse sich in 50 T. Ammoniakflüssigkeit ohne Rückstand (Naphtalin würde ungelöst bleiben) zu einer nur blaß gelb gefärbten Flüssigkeit (deutliche Färbung würde mangelhafte Reinigung anzeigen). — Die heiß gesättigte wäßrige Lösung werde durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt (Violett färbung würde Gehalt an α -Naphtol anzeigen). — Es verflüchtige sich beim Erhitzen ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen).

Aufbewahrung. Vor Licht geschützt, weil das Präparat durch Einwirkung des Lichtes Färbung annimmt.

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen wird β -Naphtol medizinisch, namentlich bei Hautkrankheiten, verwendet. Es ist stets β -Naphtol zu dispensieren, wenn schlechthin Naphtol verordnet ist.

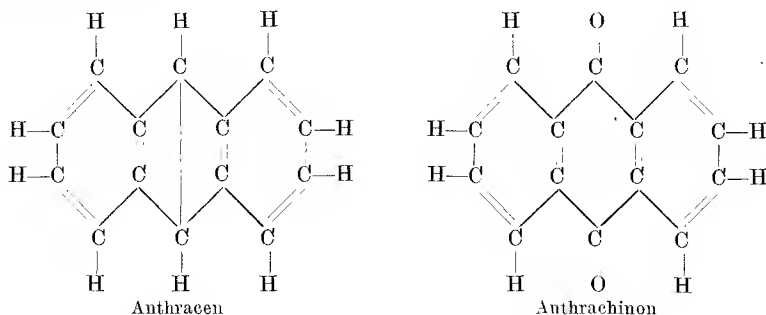
•

Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Aus dem Grünöl des Steinkohlenteeres scheidet sich ein fester Kohlenwasserstoff, das Anthracen, aus. Dasselbe wird zunächst durch Pressen oder Zentrifugieren vom anhaftenden Öl befreit,

hierauf aus Benzol umkristallisiert, nochmals gepreßt oder zentrifugiert und schließlich der Sublimation unterworfen. In reinem Zustande kristallisiert es in kleinen farblosen Tafeln, welche schön blaue Fluoreszenz zeigen und bei 213° schmelzen. Der Siedepunkt liegt oberhalb 360° . In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol und Äther schwer löslich, leicht löslich in Benzol oder Petroleumäther. Der Umstand, daß das Anthracen das Ausgangsmaterial für Darstellung des künstlichen Alizarins bildet, hat es zu einem wichtigen Handelsartikel des chemischen Marktes gemacht.

Über die Konstitution des Anthracens machen wir uns die Vorstellung, daß drei Benzolkern e sich in nachstehender Weise zu Anthracen verbunden haben:

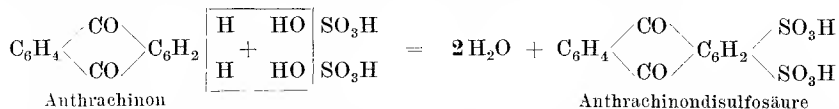


Unterwerfen wir das Anthracen der Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. der Chromsäure, so wird es zu Anthrachinon oxydiert.

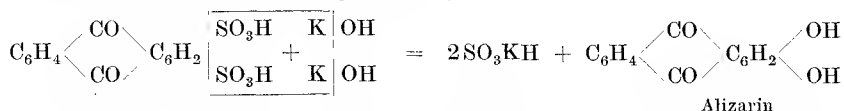
Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Oxydation von Anthracen mittels Chromsäure oder Salpetersäure. (Konstitutionsformel s. oben.)

Das Anthrachinon kristallisiert in großen gelben Nadeln, welche bei 277° schmelzen und in heißem Benzol oder Petroleumäther löslich sind.

Alizarin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, Dioxyanthrachinon. Läßt man auf Anthrachinon konzentrierte Schwefelsäure einwirken, so bildet sich unter gewissen Bedingungen Anthrachinondisulfosäure.



Wird diese Anthrachinondisulfosäure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, so werden nach der bei den Phenolen angegebenen Reaktion die Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht und man erhält Dioxyanthrachinon oder Alizarin (vgl. S. 447).



Alizarin ist in Form eines Glycosides — der Ruberythrin-säure — in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten, welche

früher ausschließlich sämtliches zum Färben verwendete Alizarin lieferte. In neuerer Zeit hat das künstliche, auf dem angedeuteten Wege erhaltene Alizarin das aus der Krappwurzel gewonnene vollkommen verdrängt; die Hauptmengen werden von deutschen Fabriken hergestellt.

Das Alizarin kristallisiert aus Alkohol mit 3 Molekeln H_2O ; durch Sublimation wird es in goldgelben, bei 282° schmelzenden Nadeln erhalten. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist es ein zweiwertiges Phenol. In Wasser ist es unlöslich, in ätzenden Alkalien dagegen löst es sich mit veilchenblauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt.

Trotzdem es in ausgedehntem Maßstabe zum Färben benützt wird, ist es selbst doch kein eigentlicher Farbstoff, da es sich direkt weder mit tierischer noch mit pflanzlicher Faser verbindet. Dagegen hat es die Eigenschaft, mit gewissen Metalloxyden schön gefärbte, unlösliche Verbindungen einzugehen, „s o g e n a n n t e K r a p p l a c k e“, z. B. mit Aluminiumsalzen rot gefärbte, mit Eisensalzen braune bis schwarze, mit Zinnsalzen violette u. s. w. Das Färben mit Alizarin geschieht nun in der Weise, daß die zu färbenden Gewebe mit Beizen, welche die betreffenden Metallsalze enthalten, getränkt und dann in einem Bade von feinverteiltem Alizarin erhitzt werden, worauf sich auf den gebeizten Stellen die entsprechenden gefärbten, unlöslichen Farblacke bilden. Bei der Zeugdruckerei werden nacheinander die Stoffe mit verschiedenen Beizen bedruckt und die Farben dann durch einmaliges Kochen im Alizarinbade hergestellt. Die schönste Alizarin-farbe ist das T ü r k i s c h r o t, welches durch Beizen der Gewebe mit Tonerdesalzen erhalten wird.

Methylalizarin, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$, Chrysophansäure, Methyl-dioxyanthrachinon, ist in der Rhabarberwurzel, deren gelbe Farbe es bedingt, enthalten in geringen Mengen auch in den Sennesblättern. Man gewinnt es durch Extraktion der Rhabarberwurzel mit heißem Benzol in Form goldglänzender, bei 200° schmelzender Blättchen. Ein Reduktionsprodukt der Chrysophansäure, das Chrysarobin, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_7$, ist in der gleichnamigen Droge (*Chrysarobinum*) enthalten.

Chrysarobinum, G o a p u l v e r, ist ein gelbes kristallinisches Pulver, welches durch Reinigung einer in den Höhlungen der Stämme von *Andira Araroba* ausgeschiedenen Masse erhalten wird. — Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In heißem Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig ist es löslich.

Mit Ätzammoniak geschüttelt, nimmt das Chrysarobin innerhalb 24 Stunden karmoisinrote Färbung an, indem es durch den Sauerstoff der Luft zu Chrysophansäure oxydiert wird. — Streut man 0,001 g Chrysarobin auf einen Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rote Lösung in dünner Schicht aus, so wird sie nach dem Betupfen mit Ammoniak violett. — In konzentrierter Schwefelsäure muß es sich mit gelblich-roter Farbe, in 150 T. siedendem Alkohol ohne erheblichen Rückstand lösen; beim Verbrennen darf es keinen Rückstand hinterlassen.

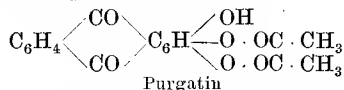
Bestandteile sind: Chrysarobin, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_7$, Zucker, Harz, Gummi, Faserstoff.

Wenn zu äußerlichem Gebrauche *Acidum chrysophanicum* beschrieben ist, so wird *Chrysarobinum* dispensiert.

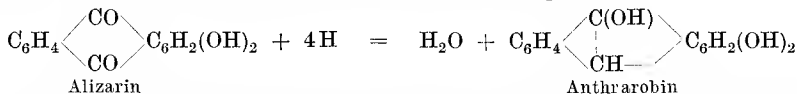
Emodin, als einer der wirksamen Bestandteile im Rhabarber und in der Rinde von *Rhamnus Purshiana* (*Cascara Sagrada*) enthalten, ist Methyltrioxyanthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_3$.

Purgatin, ein künstlich dargestelltes Abführmittel, ist Diacetyl-Trioxyanthrachinon und wird erhalten durch Acetylieren von Purpurin, d. i.

Trioxyanthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$, welches bei der fabrikmäßigen Darstellung des Alizarins als Nebenprodukt entsteht.



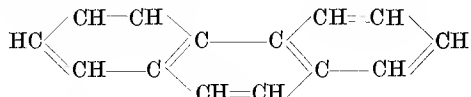
Anthrarobin, *Anthrarobinum*, wird durch Reduktion von Alizarin erhalten. Man löst Alizarin in Ammoniak und erwärmt diese Lösung mit Zinkstaub bis zum Übergang der violetten Färbung in Gelb und filtriert darauf in salzsäurehaltiges Wasser. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.



Gelbes Pulver; löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe. Die alkalischen Lösungen absorbieren sehr leicht Sauerstoff: es wird Alizarin zurückgebildet und die Farbe der Lösung geht in Violett über.

Phenanthrengruppe.

Das mit dem Anthracen isomere Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, ist ein Kohlenwasserstoff mit dreifachem Ringsystem

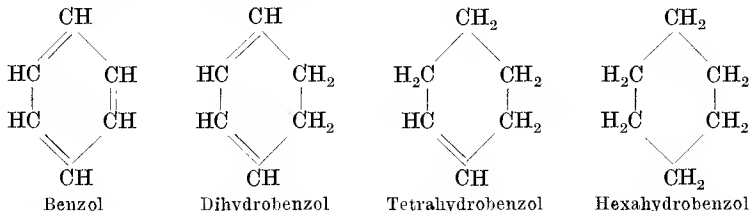


Es bildet farblose Kristalle, die bei 99° schmelzen. Es siedet unzersetzt bei 340° . In Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich, leicht löslich in Äther und Benzol. Die Lösungen zeigen eine blaue Fluoreszenz.

Von dem Phenanthren leiten sich zahlreiche Abkömmlinge ab, die aber für uns keine praktische Bedeutung besitzen.

Hydroaromatische Verbindungen.

Das Benzol weist in seinem Kohlenstoffringe drei doppelte Bindungen auf. Diese Doppelbindungen können in einfache übergeführt werden. Durch Anlagerung von Wasserstoffatomen können wir uns der Reihe nach alle drei Doppelbindungen unter Aufnahme von je 2 H-Atomen in einfache verwandelt denken. Auf diese Weise leiten sich von Benzol das Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydrobenzol ab.



Von diesen Kohlenwasserstoffen leiten sich nun wieder eine große Anzahl von Abkömmlingen ab.

Zu erwähnen sind von den Derivaten der Hydrobenzole die von dem Hexahydrobenzol sich ableitenden Naphtene, Kohlenwasserstoffe, die die Hauptmenge des kaukasischen Petroleums ausmachen, die aber erst wenig untersucht sind.

Zu den Verbindungen, die wir entweder direkt von hydroaromatischen Verbindungen ableiten können, oder die in naher Beziehung zu diesen stehen, gehören die Terpene und Kampherarten.

Terpene und Kampher.

Terpene sind Kohlenwasserstoffe, die in ätherischen Ölen vorkommen.

Außer den eigentlichen Terpenen von der Formel $C_{10}H_{16}$ gibt es Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, und Diterpene, $C_{20}H_{32}$. Auch ein Hemiterpen, C_5H_8 , ist bekannt. Es ist das durch Destillation von Kautschuk entstehende Isopren. Terpene finden sich besonders in den ätherischen Ölen der Coniferen und haben ihren Namen von dem Vorkommen im Terpentinöl erhalten.

Die wichtigsten, eigentlichen Terpene von der Formel $C_{10}H_{16}$, um deren Erforschung sich *Wallach* sehr verdient gemacht hat, sind folgende:

Pinen, Siedepunkt $155-156^{\circ}$. Spezifisches Gewicht 0,858.

Camphen, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Schmelzpunkt 50° . Siedepunkt $160-161^{\circ}$.

Fenchon, Siedepunkt $158-160^{\circ}$. Spezifisches Gewicht 0,864.

Limonen, { Siedepunkt $175-176^{\circ}$. Spezifisches Gewicht 0,848.

Dipenten, { Siedepunkt 175° . Spezifisches Gewicht 0,848.

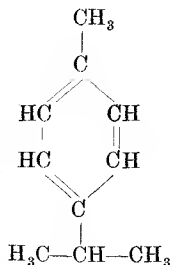
Sylvestren, Siedepunkt ca. 170° .

Phellandren, Siedepunkt ca. 170° .

Terpinen, Siedepunkt ca. 180° .

Terpinolen, Siedepunkt ca. 185° .

Einige Terpene stehen in einer sehr nahen Beziehung zu dem p-Cymol, dem p-Methylisopropylbenzol, $C_{10}H_{14}$,



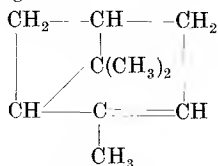
Sie enthalten 2 H-Atome mehr als dieses und sind deshalb Dihydro-p-cymole. Die Terpene zeigen einige charakteristische Reaktionen. So addieren sie Chlorwasserstoff, wenn man diesen in trockenem Zustande in die Terpene einleitet. Die entstehenden Terpenhydrochloride enthalten entweder 1 Molekel ClH wie beim Pinen, Fenchon und Camphen, oder 2 Molekeln wie bei den übrigen. Die Terpenhydrochloride sind meist gut kristallisierende Körper.

Ferner addieren die Terpene Brom und geben damit kristallisierende Verbindungen. Mit Nitrosylchlorid, NOCl , vereinigen sich die Terpene zu kristallisierenden Verbindungen, den Terpennitroschloriden.

Die Additionsprodukte der Terpene mit ClH , mit Brom und NOCl ermöglichen durch ihren verschiedenen Schmelzpunkt die Unterscheidung der einzelnen Terpene voneinander.

Das wichtigste Terpen ist das

Pinen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, ein Bestandteil des Terpentinöles. Das Pinen kommt in zwei verschieden optisch aktiven Modifikationen vor. Das amerikanische Terpentinöl enthält rechtsdrehendes, d-Pinen, das französische Terpentinöl linksdrehendes, l-Pinen. Aus dem Terpentinöl wird das Pinen durch fraktionierte Destillation erhalten. Es siedet bei 155° . Außer im Terpentinöl ist Pinen in vielen anderen ätherischen Ölen enthalten. Die Konstitutionsformel des Pinens ist folgende:



Es hat eine doppelte Bindung und addiert infolgedessen 1 Molekel ClH oder 2 Atome Brom. Das Pinenhydrochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, bildet farblose, bei 125° schmelzende Kristalle, die wegen ihres kampherähnlichen Geruches als „künstlicher Kampher“ bezeichnet werden. (Nicht zu verwechseln mit dem wirklichen künstlichen Kampher! s. S. 481).

Ein Derivat des Pinens ist das

Terpinhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, **Terpinum hydratum**, welches durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure auf Pinen oder Terpentinöl entsteht.

Zur Darstellung läßt man ein Gemisch von 8 T. französischem Terpentinöl, 2 T. Alkohol und 2 T. Salpetersäure von 1,255 spezifischem Gewicht möglichst in der Kälte in dünner Schicht auf flachen Tellern ausgegossen stehen. Die nach 2–4 Wochen ausgeschiedenen Kristalle werden gesammelt, abgepreßt und aus heißem Wasser umkristallisiert.

Farblose, fast geruchlose Kristalle, welche bei 116 – 117° beim raschen Erhitzen schmelzen. Bei 100° verlieren sie Wasser und gehen in Terpin, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, über, welches bei 102° schmilzt. Das Terpinhydrat ist anzusehen als mit 1 Molekel Wasser kristallisierendes Terpin, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Dieses ist ein zweiwertiger Alkohol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$.

Wird Terpinhydrat mit verdünnten Säuren gekocht, so entstehen unter Abspaltung von 1 Molekel Wasser Cineol und Terpeneol.

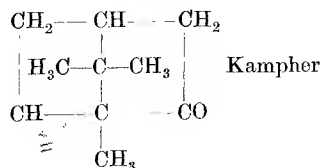
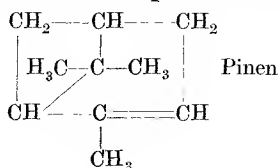
In sehr naher Beziehung zum Pinen steht der

Kampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, Japankampher, **Camphora**, der aus dem Holze und den Blättern des in Japan, Ostchina und auf Formosa heimischen Kampherbaumes *Cinnamonum Camphora* gewonnen wird.

Neuerdings wird der Kampher auch künstlich aus Pinen oder direkt aus Terpentinöl dargestellt.

Zur Gewinnung des natürlichen Kamphers werden die kleingehackten Zweige und Äste des Kampherbaumes einer mehr oder weniger primitiven Destillation mit Wasser unterworfen. Mit den Wasserdämpfen zugleich verflüchtigt sich das sogenannte Kampheröl, aus welchem sich beim Abkühlen der feste Kampher abscheidet. Dieses Produkt gelangt als „Rohkampher“ in den Handel. In Europa wird es mit Ton und Kalk gemischt — um die brenzlichen Produkte zurückzuhalten — einer vorsichtigen Sublimation aus dem Sandbade unterworfen; das raffinierte Produkt in Form der bekannten Kampherbrote ist die als *Camphora raffinata* oder schlechthin *Camphora* viel gebrauchte Droge.

K ü n s t l i c h e r K a m p h e r. Das im Terpentinöl enthaltene Pinen läßt sich auf verschiedene Weise in Kampher überführen, indem man es erst in Borneol oder Isoborneol, $C_{10}H_{17}OH$, verwandelt und dieses durch Oxydation in Kampher überführt.



Die Umwandlung des Pinen in Borneol und Isoborneol geschieht durch längeres Erhitzen des Terpentinöls mit organischen Säuren, z. B. Oxalsäure, Salicylsäure, Chlorbenzoesäure u. a., wobei zunächst Ester des Borneols und des Isoborneols entstehen, die man durch Alkalien zerlegt.

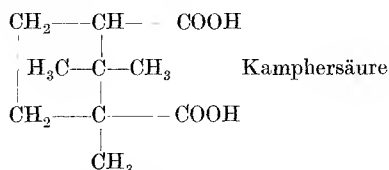
Der Kampher bildet weiße kristallinische Massen von eigentümlichem Geruch und brennendem bitteren Geschmack. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204° , verflüchtigt sich aber schon bei gelindem Erwärmen. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Spiritus, Äther, Chloroform, fetten und ätherischen Ölen dagegen löst er sich leicht und reichlich. — Beim Reiben oder Stoßen ballt er sich zusammen; das Pulvern gelingt nur, wenn man ihn mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Spiritus, Äther, Chloroform, befeuchtet in einer Reibschale sanft reibt. Entzündet brennt er mit stark rußender Flamme.

Abgesehen von seiner medizinischen Verwendung wird er wegen seines starken Geruches benützt, um niedere Tiere (Insekten) aus Sammlungen etc. fernzuhalten. Die Aufbewahrung geschieht am besten in Blechgefäßen, welche man an einen kühlen Ort stellt. — Mit Schießbaumwolle zusammen verarbeitet bildet er das sogenannte *Celluloid*.

Durch Einwirkung von Brom auf Kampher entsteht der

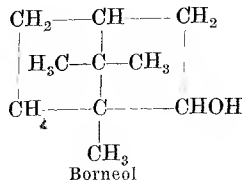
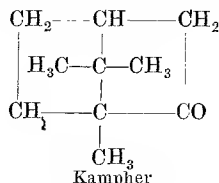
Monobromkampher, $C_{10}H_{15}BrO$, *Camphora monobromata*.

Kamphersäure, $C_8H_{14}(COOH)_2$, *Acidum camphoricum*, entsteht durch Oxydation des Kamphers mittels konzentrierter Salpetersäure. Sie ist eine z w e i b a s i s c h e Säure.



Sie bildet farblose, bei 186° schmelzende Blättchen, ist leicht in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser löslich (s. Maßanalyse).

Borneol, **Borneokampher**, $C_{10}H_{18}O$, ist ein kampherähnlicher Körper, der aus dem auf Borneo vorkommenden Baume *Dryobalanops Camphora* gewonnen wird. Aus gewöhnlichem Kampher entsteht es durch Reduktion und geht bei der Oxydation wieder in gewöhnlichen Kampher über. Es verhält sich zum gewöhnlichen Kampher wie ein sekundärer Alkohol zu einem Keton.



Menthol, **Menthakampher**, $C_{10}H_{20}O$, **Mentholum**, ist im ätherischen Pfefferminzöl, besonders im japanischen, enthalten und wird aus diesem durch Abkühlung gewonnen. Durch Abpressen werden die flüssig gebliebenen Anteile entfernt und das Menthol durch Sublimation gereinigt. Es bildet farblose Kristalle, die bei 43° schmelzen und bei 212° sieden. Das Menthol zeigt einen pfefferminzartigen Geruch. Auf die Haut gebracht, erzeugt es gelindes Brennen und das Gefühl von Kälte.

Prüfung. Bringt man Menthol in eine Mischung von 1 cem Essigsäure mit 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, so darf eine Färbung nicht entstehen (**Thymol**).

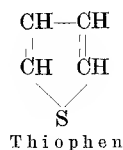
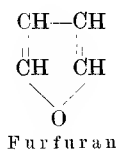
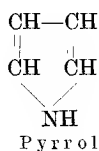
Heterocyklische Verbindungen.

Heterocyklisch nennen wir alle Verbindungen, deren Skelett ein ein- oder mehrgliedriges Ringsystem ist, an dessen Bildung auch andere Elemente außer Kohlenstoff teilgenommen haben, besonders **Stickstoff**, **Sauerstoff** und **Schwefel**. Die Zahl der heterocyklischen Verbindungen ist eine außerordentlich große und die Einteilung der Verbindungen in Klassen eine erheblich verwickeltere als die der carbocyklischen Verbindungen.

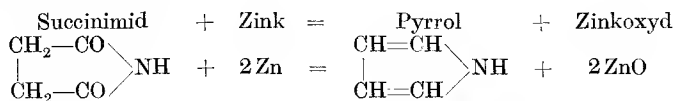
Es sollen deshalb hier nur die wichtigsten heterocyklischen Verbindungen besprochen werden, besonders die, welche praktische Bedeutung für die Pharmazie haben.

I. Fünfgliedrige Ringe.

Die wichtigsten Vertreter dieser Klasse sind drei Verbindungen, welche 4 C-Atome und außerdem ein N-, ein O- oder ein S-Atom im Ringe enthalten:



Pyrrol, C_4H_4NH , ist ein Produkt der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen und ist deshalb besonders im Tieröl, *Oleum animale foetidum*, enthalten, ebenso auch im Steinkohlenteer. Künstlich kann es dargestellt werden durch Reduktion von **Succinimid** (s. S. 397), durch Erhitzen mit Zinkstaub.



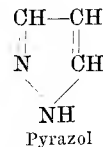
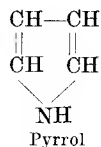
Pyrrol ist eine farblose, bei 131° siedende Flüssigkeit. Es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot, daher der Name Pyrrol (von $\pi\upsilon\rho\rho\acute{o}\varsigma$, pyrrós, feuerrot). Läßt man auf Pyrrol in alkalischer Lösung Jod einwirken, so werden die Wasserstoffatome der CH-Gruppe durch Jod ersetzt, es entsteht:

Tetrajodpyrrol, C_4J_4NH oder $\begin{array}{c} CJ=CJ \\ | \quad | \\ CJ=CJ \end{array} \text{NH}$, ein gelbes kristallinisches

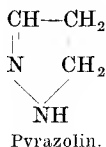
Pulver, welches unter dem Namen Jodol arzneiliche Anwendung findet.

Vom Pyrrol leiten sich das Pyrazol und das Pyrazolon, die Stammverbindung des Antipyrins, ab.

Pyrazol ist ein Pyrrol, in dem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.

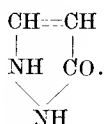


Wird das Pyrazol reduziert, so addiert es 2 H-Atome und geht in ein Dihydropyrazol oder Pyrazolin über.

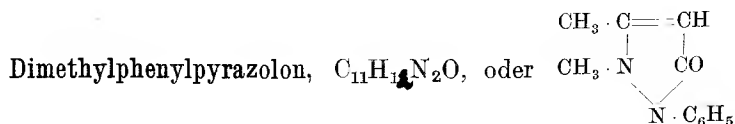


Ersetzen wir in einer der beiden CH_2 -Gruppen die beiden H-Atome durch ein O-Atom, so haben wir ein Ketodihydropyrazol.

Eine solche Verbindung, bei der gleichzeitig noch eine Umlagerung der H-Atome und eine Verschiebung der doppelten Bindung stattgefunden hat, ist das Pyrazolon $C_3H_4N_2O$,



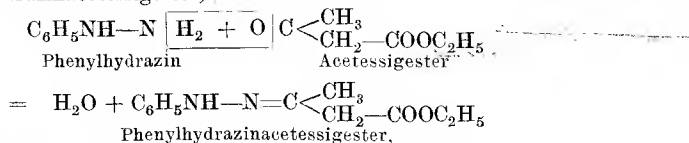
Ersetzen wir in diesem Pyrazolon ein H-Atom (in der einen NH-Gruppe) durch den Phenylrest, C_6H_5 , und zwei H-Atome (in der anderen NH-Gruppe und der dieser benachbarten CH-Gruppe) durch Methylreste, CH_3 , so erhalten wir das



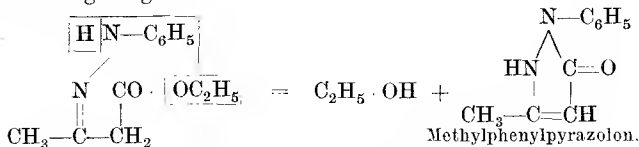
Pyrazolonum phenyldimethylicum, Phenyldimethylpyrazolon, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, Antipyrin.

Zur Darstellung von Antipyrin läßt man zunächst Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, auf Phenylhydrazin (s. S. 445) einwirken, wobei Methylphenylpyrazolon entsteht, das dann durch Einwirkung von Jodmethyl in die Dimethylverbindung übergeführt wird.

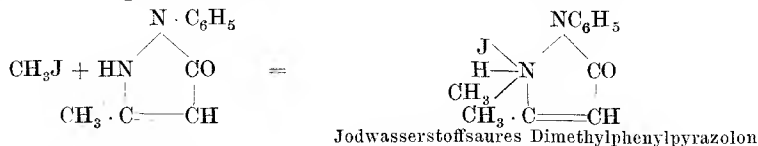
Darstellung. Phenylhydrazin wird mit Acetessigester erhitzt. Es bildet sich zunächst Phenylhydrazinacetessigester,



welcher durch Abspaltung von Alkohol in Phenylmethylpyrazolon übergeht. Hierbei findet auch die Umlagerung der H-Atome statt.



Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylmethylpyrazolon wird Dimethylphenylpyrazolon, zunächst als jodwasserstoffsäures Salz, gebildet, indem sich das Jodmethyl an die NH-Gruppe anlagert.



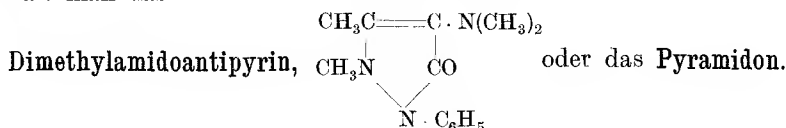
Durch Alkalien wird aus dem Salz die freie Base abgeschieden.

Antipyrin bildet farblose, fast geruchlose Kristalle, welche in Wasser leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 113°. Die wäßrige Lösung gibt mit Gerbsäure reichliche Fällung von gerbsaurem Antipyrin, mit rauchender Salpetersäure bezw. salpetriger Säure eine grüne Färbung oder grüne Kristalle von Isonitrosoantipyrin, beim Erhitzen geht diese Färbung infolge weitergehender Zersetzung in Rot über. — Durch Eisenchlorid entsteht in der wäßrigen Lösung eine tiefrote Färbung, welche durch Schwefelsäure in Hellgelb übergeht.

Pyrazolonum phenyldimethylicum salicylicum, Antipyrinsalicylat, Salipyrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$. Zur Darstellung schmilzt man 42,3 T. Salicylsäure mit 57,7 T. Antipyrin und kristallisiert die nach dem Erkalten starre Masse aus Alkohol um.

Tolpyrin ist Antipyrin, das an Stelle der Phenylgruppe die p-Tolylgruppe $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ enthält. Es ist in seinen Eigenschaften dem Antipyrin ähnlich. Zur Darstellung geht man statt vom Phenylhydrazin vom p-Tolylhydrazin aus.

Wird im Antipyrin das H-Atom der CH-Gruppe durch die Amidogruppe, NH_2- , ersetzt, indem man durch Einwirkung von salpetriger Säure die Nitrosogruppe, $\text{NO}-$, einführt und diese durch Reduktion in die NH_2 -Gruppe verwandelt, so erhält man das **Amidoantipyrin**. Wenn man dann durch Jodmethyl oder andere Methylierungsmittel (Dimethylsulfat) die beiden H-Atome der NH_2 -Gruppe durch Methylgruppen ersetzt, so erhält man das



Das Pyramidon ist ein bei 108° schmelzendes, kristallinisches Pulver. Es löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser. 1 T. erfordert 18 T. Wasser zur Lösung. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Oxydierende Stoffe färben die Lösung blau bis blauviolett.

Furfuran, C_4H_4O oder $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{O}$, bildet eine farblose, bei 32° siedende

Flüssigkeit. Es entsteht bei der trockenen Destillation von Fichtenholz.

Vom Furfuran leitet sich der Furfuralkohol ab, indem ein H-atom des Furfurans durch die primäre Alkoholgruppe CH_2OH ersetzt ist, $C_4H_3O(\text{CH}_2\text{OH})$. Furfuralkokol ist in dem beim Rösten des Kaffees entstehenden Destillationsprodukt, dem Kaffeeöl, enthalten.

Wird die Alkoholgruppe des Furfuralkohols zur Aldehydgruppe oxydiert, so entsteht das

Furfurol, $C_4H_3O(\text{CHO})$ oder $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}-\text{CHO} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{O}$, α -Furfurol oder α -Furol.

Diese Verbindung entsteht bei der trockenen Destillation von Kleie, furfur, und daher hat diese Körperklasse ihre Bezeichnungen erhalten. Das Furfurol bildet eine farblose, bei 162° siedende Flüssigkeit. Es findet Anwendung zum Nachweis von Sesamöl und damit zur Erkennung von Margarine.

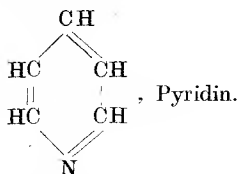
Thiophen; C_4H_4S oder $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{S}$, ist ein steter Begleiter des Benzols,

und immer in diesem enthalten, wenn dasselbe nicht besonders von Thiophen befreit oder synthetisch dargestellt wurde. Thiophenhaltiges Benzol gibt mit Isatin (s. S. 486) und konzentrierter Schwefelsäure eine Blaufärbung (Indophenin).

Das Thiophen, eine bei 84° siedende farblose Flüssigkeit, ist in seinen Eigenschaften dem Benzol sehr ähnlich und liefert wie dieses zahlreiche Abkömmlinge durch Ersetzen der H-Atome durch andere Elemente und Gruppen.

II. Sechsgliedrige Ringe.

Pyridin, C_5H_5N , läßt sich auffassen als Benzol, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



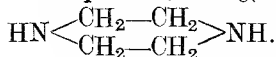
Es entsteht bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, ist z. B. ein Bestandteil des *Dippelschen Tieröles*, aus welchem es auch dargestellt wird. Farblose, leichtbewegliche, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Spezifisches Gewicht = 0,980, Siedepunkt 116 — 117° . In reinem Zustande wird es bei Asthma in-

haliert, in unreinem Zustande (als sogenannte Pyridinbasen) zum Denaturieren von Spiritus verwendet.

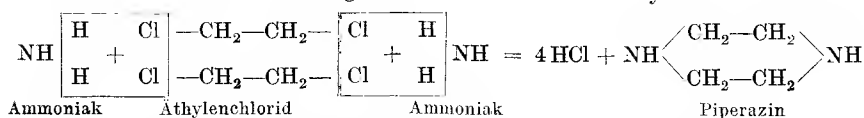
Von dem Pyridin leiten sich ähnlich wie vom Benzol eine große Anzahl Abkömmlinge ab.

Abkömmlinge des Pyridins sind eine Reihe von Alkaloiden (s. S. 490).

Piperazin, $C_4H_8(NH)_2$, enthält im Ringe 4 C-Atome und 2 N-Atome



Es wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Äthylenchlorid erhalten.



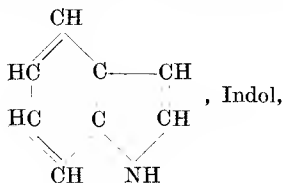
Es bildet farblose, stark hygroskopische Kristalle, bei $104-107^\circ$ schmelzend. In Wasser ist es leicht löslich zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Pikrinsäure gibt einen gelben, Kaliumwismutjodid einen scharlachroten Niederschlag.

Mehrfache Ringsysteme.

Indigogruppe.

Die Stammverbindung dieser Gruppe ist das

Indol, C_8H_7N oder $C_6H_4 \begin{array}{c} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{array} CH$, welches sich vom Pyrrol ableiten läßt. Es ist aufzufassen als ein Pyrrol, in dem die eine Gruppe $-CH=CH-$ ersetzt ist durch die Phenylengruppe, C_6H_4 , also

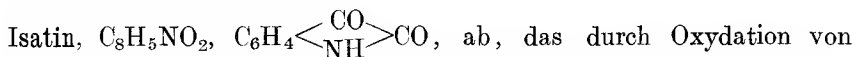


eine Vereinigung eines Benzolringes mit dem Pyrrolring.

Indol ist durch Reduktion von Indigoblau erhalten worden. Es bildet sich auch im tierischen Organismus durch Einwirkung des Pankreassaftes auf Eiweißstoffe als Produkt der Darmverdauung. Durch den Harn erfolgt seine Abscheidung in Form indoxylschwefelsaurer Salze, aus denen sich durch Oxydation an der Luft Indigoblau bildet. Namentlich bei gewissen Krankheiten des Darmes ist die Menge des aus dem Harn sich abscheidenden Indigoblaues besonders groß.

Skatol, C_9H_9N , Methylindol, $C_8H_6(CH_3)N$. Im tierischen Organismus wird es gleichfalls durch die Pankreasverdauung aus Eiweiß gebildet und wird durch die Fäzes abgeschieden. Es kristallisiert in weißen Blättchen, welche einen fäkalen Geruch besitzen. Im Harn ist es als Skatoxylschwefelsäure gefunden worden, welche gleichfalls zur Bildung von Indigoblau Veranlassung gibt.

Vom Indol leitet sich das



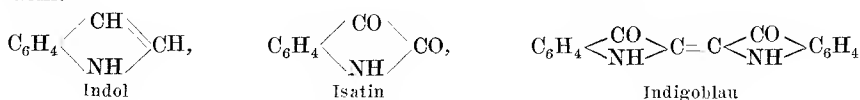
Indigo erhalten wird. Es bildet orangerote Kristalle, die bei 201° schmelzen.

Indigo. Dieser wertvolle blaue Farbstoff wurde früher ausschließlich aus Pflanzen gewonnen und zwar besonders aus der in Indien angebauten *Indigofera tinctoria* und in kleiner Menge auch aus dem Färber-Waid, *Isatis tinctoria*. Diese Pflanzen enthalten das Glycosid **I n d i k a n**.

Die Gewinnung des Farbstoffes geschieht in der Weise, daß die Blätter und Zweige der *Indigofera*-arten zerquetscht und mit Wasser übergossen einige Tage stehen gelassen werden. Es tritt nun infolge Einwirkung von Fermenten eine Zerlegung des Indikans in Zucker und Indigoweiß ein. Das letztere oxydirt sich in Berührung mit der Luft zu Indigoblau, welches durch Schlämmen und Absetzenlassen gesammelt wird.

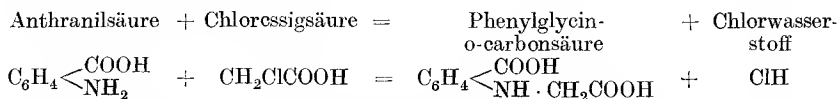
Der Hauptbestandteil des natürlichen Indigos ist das Indigoblau, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Daneben sind rote und braune Farbstoffe vorhanden, die als Indigorot und Indigobraun bezeichnet werden.

Das Indigoblau wird neuerdings in sehr großem Maßstabe künstlich dargestellt, was erst möglich wurde, als die Konstitution des Indigoblaus aufgeklärt war. Das Indigoblau steht in naher Beziehung zum Indol und Isatin.

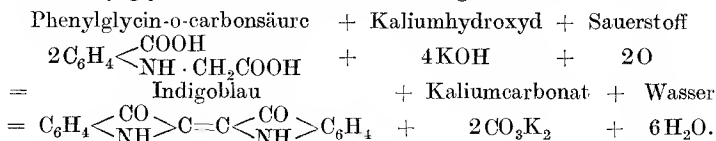


Zur Darstellung von künstlichem Indigoblau sind eine ganze Reihe von Verfahren ausgearbeitet worden, von denen nur eins kurz erwähnt werden soll.

Durch Einwirkung von Anthranilsäure (o-Amidobenzoesäure) auf Monochloressigsäure entsteht Phenylglycin-orthocarbonsäure.



Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und nachherige Oxydation liefert die Phenylglycin-o-carbonsäure Indigoblau.



Praktische Bedeutung hat dieses Verfahren erlangt, seitdem man gelernt hat, die Anthranilsäure aus Naphtalin billig darzustellen.

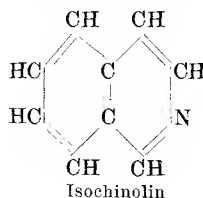
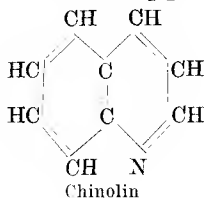
Seine Anwendung verdankt der Indigo der Schönheit und der Echtheit seiner Farbe. Nur wenige chemische Agentien greifen ihn an, bzw. lösen ihn auf. So löst er sich z. B. in starker Natronlauge, auch in sehr konzentrierter Schwefelsäure. Beim Auflösen in der letzteren entsteht Indigosulfosäure; das Kaliumsalz und Natriumsalz derselben führen im Handel den Namen **Indigokarmín**. Das Färben mit Indigo geschieht meist durch die „K ü p e“: In alkalischer Lösung wird das Indigoblau durch Reduktionsmittel (Traubenzucker, Ferrosulfat u. a.) zu farblosem Indigoweiß reduziert, welches schon durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Indigoblau oxydiert wird. Zum Ausfärben erwärmt man gepulverten Indigo mit Wasser, ätzenden Alkalien (Ätzkali, Kalkhydrat) und Traubenzucker oder Ferrosulfat bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Durch die so erhaltene „K ü p e“ zieht man die zu färbenden

Gewebe und setzt sie sodann der Luft aus. Das gebildete Indigoweiß wird durch den Sauerstoff auf der Faser zu Indigoblau oxydiert, welches der Faser sehr fest anhaftet, und mit Berücksichtigung seiner anderen wertvollen Eigenschaften somit sehr echt ist.

Chinolingrouppe.

Chinolin, C_9H_7N , *Chinolinum*, ist im Steinkohlenteer und im *Dippel*-schen Tieröl (*Oleum animale aethereum*) enthalten und bildet sich bei der Destillation von Chinin und Cinchonin mit Kalilauge.

Synthetisch wird es erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. Es bildet frisch bereitet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche beim Aufbewahren nachdunkelt. Es siedet bei 238° , ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Es läßt sich aufzufassen als Naphthalin, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Das Chinolin steht also in dem gleichen Verhältnis zum Naphthalin wie das Pyridin zum Benzol. Isomer mit dem Chinolin ist das

Isochinolin, C_9H_7N , welches sich von dem Chinolin durch die Stellung des N-Atomes unterscheidet (Konstitutionsformel s. oben). Das Isochinolin ist im Steinkohlenteer enthalten. Das Chinolin und das Isochinolin sind Basen, die mit Säuren Salze bilden.

Alkaloide.

Zu den heterocyclischen Verbindungen (s. S. 287) gehören auch fast alle Alkaloide.

Als Alkaloide bezeichnete man früher alle in Pflanzen vorkommenden stickstoffhaltigen Verbindungen, die die Eigenschaften von Basen zeigten (Alkaloid = alkaliähnlich), indem sie mit Säuren Salze bildeten.

Seitdem es nun gelungen ist, eine ganze Anzahl der Alkaloide hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution genau zu erforschen, konnten verschiedene derselben in das System der organischen Chemie dort eingereiht werden, wohin sie ihrer Konstitution nach gehören. So haben wir bereits eine Anzahl solcher Verbindungen an anderen Stellen dieses Buches kennen gelernt, wie z. B. das Betain (s. S. 400), das Asparagin (s. S. 401) und besonders die Alkaloide des Kaffees, des Tees und des Kakaos, Coffein, Theophyllin und Theobromin, die Abkömmlinge der Harnsäure sind (s. S. 415), ferner das Adrenalin (s. S. 454).

Eine Anzahl von Alkaloiden sind erkannt worden als Abkömmlinge

des Pyridins, des Chinolins und des Isochinolins, von vielen Alkaloiden ist die Konstitution nur teilweise aufgeklärt, und von einer weiteren großen Anzahl ist nur die Bruttoformel festgestellt, die Konstitution dagegen noch völlig unbekannt. Die früher übliche Unterscheidung der sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Alkaloide hat heute nur noch geringe Bedeutung.

Die Alkaloide sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet, tierische Alkaloide sind dagegen sehr wenige bekannt (z. B. das Adrenalin oder Suprarenin s. S. 454). Durch Fäulnis tierischer Stoffe (Eiweißstoffe) entstehen häufig alkaloidähnliche Körper, die man als Ptomaine oder Leichenalkaloide bezeichnet.

Die meisten Pflanzenalkaloide liefern die Dikotyledonen. Von Monokotyledonen stammen das Colchicin und die Veratrumalkaloide und von einer Gymnosperme die Alkaloide der Arekanuß. Manche Pflanzenfamilien, wie die Compositen und Labiaten, liefern nur selten Alkaloide, andere Familien weisen dagegen wieder eine große Zahl von alkaloidhaltigen Vertretern auf, z. B. die Solanaceen und Ranunculaceen, ebenso die Papaveraceen und die tropischen Rubiaceen. Viele Pflanzen liefern gleichzeitig zwei und mehr verschiedene Alkaloide. Die größte Anzahl gemeinschaftlich vorkommender Alkaloide hat man im Opium aufgefunden (gegen 20). In den Pflanzen finden sich die Alkaloide in den verschiedensten Teilen, in den Wurzeln, der Rinde, den Blättern und Früchten.

Nicht sehr häufig sind die Alkaloide als freie Basen vorhanden, sondern meist an gewisse Säuren gebunden, besonders an Äpfelsäure, Citronensäure und Gerbsäure, oft auch an besondere Säuren, die meist nur mit den betreffenden Alkaloiden gemeinschaftlich auftreten, z. B. Meconsäure, Chinasäure, Aconitsäure.

Zur Gewinnung der Alkaloide extrahiert man in der Regel die betreffenden Pflanzenteile mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; aus der Lösung, welche die salzsauren oder schwefelsauren Salze der Alkaloide enthält, können die mit Wasserdämpfen flüchtigen nach dem Übersättigen mit Alkalien (Kalilauge, Kalkhydrat, Pottasche) durch Destillation abgeschieden werden. Zur Gewinnung der nicht flüchtigen fällt man zuweilen aus der Lösung zunächst die Gerbstoffe, Glycoside, Farbstoffe mit basischem Bleiacetat aus, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei, fällt die Basen mit Alkalien aus und sammelt sie entweder mechanisch (durch Filtrieren) oder durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Äther, Chloroform, Amylalkohol, häufig kann man auch direkt aus dem sauren Auszuge der Pflanzen durch Zusatz von Alkalien die Alkaloide abscheiden und sie durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln gewinnen.

Fast alle Alkaloide geben mit Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, Kaliumcadmiumjodid, Quecksilberkaliumjodid und anderen sogenannten „allgemeinen Alkaloidreagentien“ charakteristische Niederschläge, aus denen durch Alkalien die Basen wieder in Freiheit gesetzt werden.

Die freien Alkaloide sind fast sämtlich nur schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Chloroform löslich; sie schmecken meist stark bitter und bläuen rotes Lackmuspapier. Ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser etc. sehr

verschieden, die sauren weinsäuren Salze fast aller bekannten Alkaloide sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Bildung der Salze erfolgt bei den Alkaloiden wie beim Ammoniak und den organischen Aminbasen durch einfache Addition der Säure, z. B. $\text{Alk.}(\text{ClH})$, $(\text{Alk.})_2\text{SO}_4\text{H}_2$, $\text{Alk.}(\text{ClH})_2$.

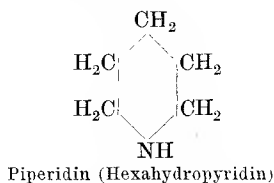
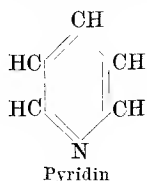
Einige Alkaloide sind mehrsäurige Basen, die meisten dagegen sind einsäurig.

Die meisten Alkaloide sind tertiäre Aminbasen, einige sind sekundäre Amine, und auch quartäre Ammoniumbasen hat man unter den Alkaloiden aufgefunden, dagegen keine primären Amine.

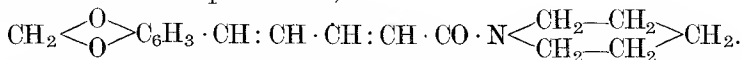
In physiologischer Beziehung sind die Alkaloide sehr wichtige Körper, weil man in ihnen fast ohne Ausnahme die wirksamen Bestandteile derjenigen Pflanzen erkannt hat, aus denen sie gewonnen werden. Weil es in den meisten Fällen gelingt, sie in reinem Zustande zu gewinnen, wendet man sie in der Therapie in ausgedehntem Maße statt der häufig unsicher und ungleichmäßig wirkenden Vegetabilien an.

Alkaloide der Pyridingruppe.

Piperidin, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, ist in geringer Menge im Pfeffer enthalten und kann in größerer Menge durch Spaltung des im Pfeffer gleichfalls vorkommenden Piperins erhalten werden. Künstlich ist es dargestellt worden durch Reduktion von Pyridin mit naszierendem Wasserstoff und ist daher als Hexahydropyridin aufzufassen: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 6\text{H} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$. Farblose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, bei 106° siedend.



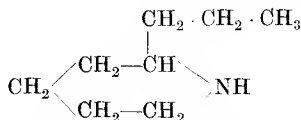
Piperin, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, ist in größerer Menge im Pfeffer enthalten. Es bildet farblose, bei 128° schmelzende Kristalle. Das Piperin ist aufzufassen als Piperidin, in dem das H-Atom der NH-Gruppe ersetzt ist durch den Rest der Piperinsäure, $\text{CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}\text{C}_6\text{H}_3\text{--CH:CH--CH:CH--COOH}$ (nicht zu verwechseln mit der Piperonylsäure [s. S. 469]). Piperin ist also Piperinsäure-Piperidid,



Durch Kochen mit Alkalien wird das Piperin in Piperidin und Piperinsäure zerlegt.

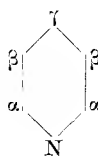
Coniin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, ist in allen Teilen des Schierlings, *Conium maculatum*, namentlich aber in den Früchten enthalten. Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Früchte mit Alkohol, der etwas Schwefelsäure enthält, extrahiert, der Auszug mit Natronlauge versetzt und destilliert. Das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisiert und eingeeengt, der Rückstand mit Alkohol-Äther ausgezogen, wobei nur das Coniinoxalat, nicht aber die diesem beigemengten Ammoniumsalze gelöst werden. Man verjagt den Alkohol, versetzt

den Rückstand mit Natronlauge, schüttelt die Base mit Äther aus, destilliert den Äther im Wasserbade ab und rektifiziert das zurückbleibende Coniin im Wasserstoffstrome. Im frischen Zustande bildet es eine kaum gefärbte ölige Flüssigkeit von widerwärtig narkotischem Geruch und höchst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in kaltem Wasser reichlicher als in heißem. Durch Einfluß von Luft und Licht wird es dunkler und verharzt unter Sauerstoffaufnahme. Wie durch die von *Ladenburg* ausgeführte Synthese bewiesen wurde, ist das Coniin = α -n-Propylpiperidin = $C_5H_{10}(C_3H_7)N$.

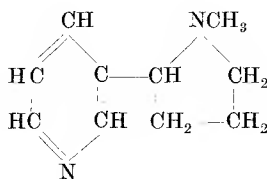


Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist namentlich in den Samen und in den Blättern von *Nicotiana Tabacum* enthalten (Havannatabak enthält etwa 2 Proz., ordinäre Pfälzer Sorten bis zu 10 Proz.). Die Darstellung erfolgt aus den Tabaksblättern genau wie unter Coniin angegeben ist. — Das Nicotin bildet ein in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliches, farbloses Öl von widerwärtigem betäubendem Geruch. Unter dem Einfluß von Luft und Licht bräunt und verdickt es sich bald. Es gehört gleichfalls zu den stärksten Giften. Es ist eine z w e i s ä u r i g e Base. Das salzsaure Salz hat also beispielsweise die Formel $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 \text{ClH}$.

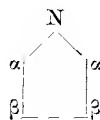
Das Nicotin enthält außer einem Pyridinring einen am N-Atom methylierten hydrierten Pyrrolring. Es ist ein α -Pyridyl- β -tetrahydro-n-methylpyrrol.



Pyridinschema.



Nicotin.



Pyrrolschema.

Arekolin, $C_8H_{13}NO_2$. In der Arekanuß sind vier Alkaloide, unter ihnen auch das Arekolin, aufgefunden worden. Zur Darstellung zieht man die Arekanüsse mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und fällt die Auszüge mit Kaliumwismutjodid. Der die Alkaloide enthaltende Niederschlag wird mit Baryumcarbonat und Wasser gekocht, die filtrierte Lösung mit Barythydrat versetzt und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Alkaloid als gelbliches Öl.

Arecolinum hydrobromicum, Arekolinhydrobromid, $C_8H_{13}NO_2 \cdot \text{BrH}$, wird durch Neutralisation des Arekolins mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 167° . In der wäßrigen Lösung erzeugt Jodjodkalium einen braunen Niederschlag.

Das Arekolin ist der Methylester des ebenfalls in der Arekanuß enthaltenen

Arekaidin, $C_7H_{11}NO_2$, welches nicht nur eine Base, sondern auch eine Säure ist (es enthält eine Carboxylgruppe, $-\text{COOH}$) und deshalb auch Ester zu bilden vermag.

Außer den beiden genannten Alkaloiden enthält die Arekanuß noch das **Arekain**, $C_7H_{11}NO_2$, und das **Guvacin**, $C_6H_9NO_2$.

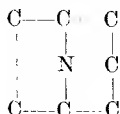
Pilokarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, ist neben **Jaborin** das Hauptalkaloid der Jaborandiblätter von *Pilocarpus pennatifolius*.

Pilocarpinum hydrochloricum, Pilokarpinhydrochlorid, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot \text{ClH}$, bildet farblose, hygroskopische Nadeln von bitterem Geschmack und

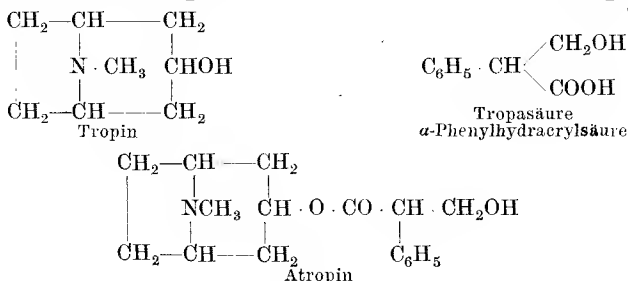
schwach saurer Reaktion, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Chloroform und Äther aber fast unlöslich sind. In rauchender Salpetersäure lösen sie sich mit blaßgrünlicher Färbung. Die verdünnte wäßrige Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt, Natronlauge bringt nur in konzentrierten Lösungen Trübung hervor. (Prüfung auf fremde Alkaloide.)

Alkaloide der Tropicgruppe.

Die Alkaloide dieser Gruppe enthalten ein doppeltes Ringsystem, von denen das eine als ein Pyridinring aufgefaßt werden kann. Der zweite Ring (in der Formel links) ist gebildet, indem ein Kohlenstoffpaar die beiden dem N-Atom benachbarten C-Atome miteinander verbindet, so daß der zweite Ring 4 C-Atome und das N-Atom enthält wie ein Pyrrolring. Die Anordnung der Atome des Ringsystems zeigt folgendes Schema:



Atropin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, ist das Alkaloid der Tollkirsche, *Atropa Belladonna*. Es ist in allen Teilen der Pflanze enthalten. Zur Darstellung zieht man gepulverte Belladonnawurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und dampft die Auszüge bis auf Sirupdicke ein. Hierauf setzt man Kaliumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt mit Äther wiederholt aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Atropin als amorphe Masse, die durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten desselben kristallinisch erhalten werden kann. Es bildet weiße, bei 115° schmelzende Kristalle, die in etwa der 300fachen Menge Wasser löslich sind; die Lösung schmeckt bitter (Vorsicht!). Beim Erhitzen mit Barytwasser oder Salzsäure zerfällt das Atropin in Tropasäure und Tropin, es ist der Tropasäureester des Alkohols Tropin.



Aus Tropasäure und Tropin läßt sich das Atropin wiederaufbauen.

Reaktionen. **1.** Erwärmt man ein Körnchen Atropin mit konzentrierter Schwefelsäure, bis die Lösung eben anfängt sich schwach zu bräunen, und fügt nun vorsichtig Wasser hinzu, so tritt ein hyazinthenartiger Geruch auf. **2.** Die Atropinverbindungen wirken schon in großer Verdünnung erweiternd auf die Pupille; am empfindlichsten hierfür ist das Katzenauge. **3.** Dampft man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure zur Trockne, so erhält man einen gelblichen Rückstand, welcher durch Befechten mit alkoholischer Kalilauge violett wird (*Vitalische Reaktion*).

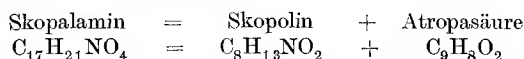
Atropinum sulfuricum, Atropinsulfat, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot SO_4H_2$, wird durch Eintragen von Atropin in eine erwärmte Mischung von 1 T. Schwefelsäure und 3 T. Alkohol bis zur genauen Neutralisation erhalten. Es ist ein weißes kristallinisches Pulver, das sich in gleichen Teilen Wasser oder in der 3fachen Menge Alkohol zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit löst; in Äther oder Chloroform ist es unlöslich (Unterschied von der freien Base).

Prüfung. Erhitzt man 0,01 g im Reagenzglas vorsichtig, bis weiße Nebel zu entweichen beginnen, und darauf unter Zusatz von 1,5 cem konzentrierter Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so soll sich auf raschen Zusatz von 2 cem Wasser ein angenehmer, blumenartiger Geruch entwickeln. — Gibt man alsdann in diese Flüssigkeit einen kleinen Kristall von Kaliumpermanganat, so muß Bittermandelölgeruch auftreten (die Tropasäure wird zu Benzaldehyd oxydiert). — Die wäßrige Lösung werde wohl durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak getrübt (fremde Alkaloide), Schwefelsäure löse das Salz ohne Färbung; diese Lösung bleibe auch nach Zusatz von Salpetersäure ungefärbt (fremde Alkaloide, fremde organische Substanzen).

Hyoseyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, kommt neben Atropin in der Belladonna, im Bilsenkraute und anderen Solanaceen vor. Es ist mit Atropin isomer und verhält sich chemisch ganz so wie dieses. Es unterscheidet sich vom Atropin durch die Eigenschaften des Golddoppelsalzes, ferner dadurch, daß es optisch aktiv und zwar linksdrehend ist. — Im übrigen gibt es die oben für Atropin angegebenen drei Reaktionen. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus oder durch Einwirkung von ätzenden Alkalien geht es in Atropin über.

Skopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4$, (Hyoscin), kommt neben Hyoseyamin und Atropin im Bilsenkraute und anderen Solanaceen vor. Es gibt gleichfalls die für Atropin angegebenen Reaktionen.

Durch Kochen mit Barytwasser wird es in Skopolin und Atropasäure zerlegt:



Scopolaminum hydrobromicum (**Hyoscinum hydrobromicum**), Skopolaminhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot BrH + 3\frac{1}{2}H_2O$, wird durch Neutralisieren von Hyoscin mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und gibt die *Vitalische* Reaktion; s. bei Atropin.

Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, oder Phenylglycolyltropin wird erhalten, indem man Tropin (das Spaltungsprodukt des Atropins) mit Mandelsäure, $C_6H_5CH(OH) \cdot COOH$, bei Gegenwart von Salzsäure erhitzt.



Kristalle, bei etwa 95° schmelzend. Das Homatropin gibt die *Vitalische* Reaktion nicht so deutlich wie Atropin und Hyoseyamin.

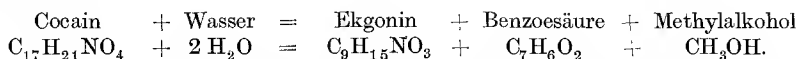
Homatropinum hydrobromicum, Homatropinhydrobromid, $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot BrH$, wird durch Sättigen von Homatropin mit Bromwasserstoffsäure erhalten und bildet ein weißes, geruchloses kristallinisches Pulver, welches die *Vitalische* Reaktion nur vorübergehend gibt.

Cocain, $C_{17}H_{21}NO_4$, ist in den Cocablättern (von *Erythroxylon Coca* Lam.) enthalten.

Zur Darstellung werden die gepulverten Cocablätter, um die Base in Freiheit zu setzen, zunächst mit Sodälösung getränkt, alsdann getrocknet und hierauf mit Petroläther, Benzin oder Petroleum extrahiert. Die Auszüge, die freies Cocain enthalten, werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die saure Lösung enthält das Cocain als schwefelsaures Salz. Durch Zusatz von Natriumcarbonat wird das freie Cocain gefällt und hierauf durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

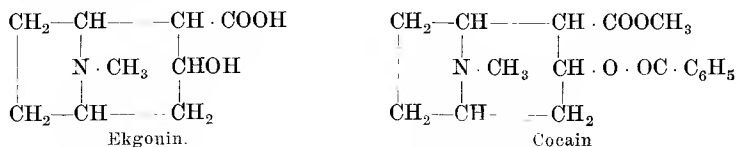
Farblose, prismatische Kristalle. Schmelzpunkt 98°. Bitterschmeckend, macht die Zungennerven vorübergehend gefühllos. Wird beim Erhitzen mit

Salzsäure gespalten in: Benzoesäure, Methylalkohol und Ekgonin.



Das Ekgonin ist dem Tropin nahe verwandt, es ist eine Carbonsäure des Tropins, indem ein H-Atom des Tropins durch die Carboxylgruppe ersetzt ist.

Das Cocain ist der Methylester der Benzoyltropincarbonsäure.



Aus Ekgonin, Benzoesäure und Methylalkohol kann das Cocain wieder aufgebaut werden. Auf diese Weise lassen sich die sogenannten Nebenalkaloide der Cocablätter in Cocain überführen, da sie als Spaltungsprodukte Ekgonin liefern, das man dann mit Benzoesäure und Methylalkohol in Cocain überführt (sogenanntes synthetisches Cocain).

Cocainum hydrochloricum, Cocainhydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}$, wird durch Neutralisieren von Cocain mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol dargestellt. Farblose Kristalle, in Wasser und Weingeist leicht löslich; die Lösungen reagieren neutral. In der wässrigen Lösung erzeugt Quecksilberchlorid einen weißen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weißen Niederschlag (von freiem Cocain), welcher in Weingeist und in Äther leicht löslich ist. Wird Cocainhydrochlorid mit der gleichen Menge Kalomel zusammen gerieben, so schwärzt sich die Mischung beim Befeuhen mit verdünntem Weingeist. Aus der einigermassen konzentrierten wässrigen Lösung fällt Kaliumpermanganat violettes Cocainpermanganat (charakteristisch).

Prüfung. Je 0,1 g Cocainhydrochlorid sollen sich in 1 cem konzentrierter Schwefelsäure, ebenso in 1 cem Salpetersäure ohne Färbung lösen. (Gelbe oder rötliche Färbung wird durch nicht näher bekannte Verunreinigungen verursacht.) — Man löse 0,1 g des Salzes in 5 cem Wasser und füge 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, sowie 5 Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung (1:1000) hinzu. Es darf innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde keine Abnahme der Färbung bemerkbar sein. (Entfärbung würde bei Gegenwart von Nebenalkaloiden der Coca, besonders Cinnamyleocain erfolgen.) — Wird 0,1 g Cocainhydrochlorid mit 1 cem konzentrierter Schwefelsäure 5 Minuten auf 100° erhitzt, so macht sich auf vorsichtigen Zusatz von 2 cem Wasser der Geruch nach Benzoesäuremethylester bemerkbar (aus den Spaltungsprodukten des Cocains entstanden). Aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich Kristalle von Benzoesäure aus, die durch Zusatz von 2 cem Weingeist wieder gelöst werden. — Auf Zusatz von Chromsäure zur wässrigen Lösung entsteht ein wieder verschwindender gelber Niederschlag, der sich aber beim Ansäuern mit Salzsäure dauernd ausscheidet (Cocainehromat). — Man löst 0,1 g Cocainhydrochlorid in 100 cem Wasser, fügt 4 Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu, mischt leicht und läßt, ohne zu bewegen oder zu rühren, stehen. Innerhalb einer Stunde sollte eine Trübung nicht entstehen (eine solche würde wahrscheinlich aus dem giftigen und schwerlöslichen Isatropyleocain bestehen). — Das Cocainhydrochlorid verliere bei 100° nicht an Gewicht. Es sei also das wasserfreie und nicht das mit 1 Molekel H_2O kristallisierende Salz.

Zu den Alkaloiden der Tropicgruppe gehören auch die in der Granat-

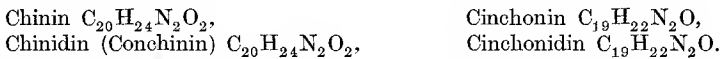
wurzelrinde (von *Punica Granatum*) enthaltenen vier Basen, Pelletierin, Pseudopelletierin, Isopelletierin und Methypelletierin, von denen das Pseudopelletierin am besten untersucht ist.

Alkaloide der Chinolingruppe.

Chinaalkaloide.

Die von verschiedenen *Cinchona*-Arten stammenden Chinarinden enthalten, an Chinagerbsäure und Chinasäure gebunden, verschiedene Alkaloide, von denen das Chinin bei weitem das wichtigste ist. Weniger praktische Bedeutung haben das Chinidin, das Cinchonin und das Cinchonidin, die aber oft auch in beträchtlichen Mengen vorhanden sind. Außer den genannten Alkaloiden kommen noch einige weitere in geringer Menge in den Chinarinden vor.

Die Zusammensetzung der 4 Hauptalkaloide der Chinarinde ist folgende:



Es sind also einerseits Chinin und Chinidin, andererseits Cinchonin und Cinchonidin isomer.

Am reichlichsten kommen in allen Chinarinden Chinin und Cinchonin vor, und zwar überwiegt in den früher officinellen braunen Chinarinden (*Cortex Chinae fuscus*) das Cinchonin — sie enthalten etwa 1—1,5 Proz. Cinchonin und nur 0,5 Proz. Chinin —, während die gelben und roten Chinarinden (*Cortex Chinae Calisayae* und *succirubrae*) mehr Chinin (ca. 3,5 Proz. Chinin und 0,5—2 Proz. Cinchonin) enthalten. Das gegenwärtig gültige Arzneibuch läßt jede Chinarinde zu, deren Gesamtgehalt an Alkaloiden mindestens 5 Proz. beträgt, gibt aber unter diesen Umständen der von *Cinchona succirubra* stammenden Kulturrinde den Vorzug.

Gewinnung der Chinaalkaloide. Man extrahiert die grobgepulverte Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser, engt die Auszüge durch Abdampfen ein und setzt Natriumcarbonat im Überschuß hinzu, wodurch ein Niederschlag, aus Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin bestehend, erhalten wird. Man löst denselben in schwefelsäurehaltigem Wasser und dampft die Lösung nach dem Entfärben mit Tierkohle ein. Es kristallisiert erst Chinidinsulfat, dann Cinchoninsulfat heraus; die letzten Mutterlaugen enthalten Chininsulfat und Cinchonidinsulfat. — Durch Versetzen derselben mit Natronlauge erhält man einen dunkelgefärbten harzigen Niederschlag, der als Chiniodinum in den Handel kommt.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Die freie Base wird aus den Lösungen der Chininsalze durch Ammoniak, Natriumcarbonat, Kalilauge abgeschieden und bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das in Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich ist. Es schmilzt bei 120° , schmeckt stark bitter; seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Es ist eine zweiseiurige Base und gibt sowohl mit 1 Äquivalent als auch mit 2 Äquivalenten von Säuren Salze.

Reaktionen. 1. Fügt man zur Lösung eines Chininsalzes starkes Chlorwasser und hierauf Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (Thalleiochionreaktion, von $\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$, thallos, grüner Zweig). 2. Löst man ein Chininsalz in Chlor-

wasser und fügt hierauf geringe Mengen Ferrocyankalium und Kalilauge oder Ammoniak hinzu, so entsteht eine tiefrote Färbung, welche durch Säuren wieder verschwindet.

3. Lösungen von Chinin in schwefelsäurehaltigem Wasser zeigen eine schöne blaue Fluoreszenz.

Chininum hydrochloricum, Chininhydrochlorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot ClH + 2 H_2O$, wird entweder durch Umsetzung von Chininsulfat mit Baryumchlorid oder durch Auflösen von Chinin in Salzsäure erhalten. Es bildet weiße, weiche Kristallnadeln, welche mit 3 T. Spiritus oder 34 T. Wasser neutrale Lösungen geben. Die Lösungen zeigen keine Fluoreszenz. Sie geben die Thalleiochinreaktion und mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Chlorsilber.

Prüfung. Bei 100° getrocknet verliere es nicht mehr als 9 Proz. Wasser (die Theorie verlangt 9,08 Proz.). — 2 g des Salzes werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von 60° gelöst; diese Lösung werde mit 1 g unverwittertem, zerriebenem Natrium sulfuricum gleichmäßig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten lasse man $\frac{1}{2}$ Stunde bei 15° stehen, dann presse man durch ein Stück trockene Leinwand von 100 qcm und filtriere die Kolatur. 5 ccm des Filtrates müssen, in der unter Chininum sulfuricum beschriebenen Weise geprüft, zur Klärung nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbrauchen (Prüfung auf Nebenalkaloide, namentlich Cinchonidin). — Die 1prozentige Lösung werde durch Baryumnitrat nur schwach (Schwefelsäure), durch verdünnte Schwefelsäure gar nicht getrübt (Barytsalz). — Beim Befeuchten mit Salpetersäure färbe es sich nicht rot (Morphin, Brucin). — Mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chlorwasser geschüttelt, färbe es sich innerhalb fünf Minuten nicht tiefgelb (fremde Alkaloide, namentlich Morphin).

Chininum sulfuricum, Chininsulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot SO_4H_2 + 8 H_2O$, wird durch Neutralisation von Chinin mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es bildet weiche, seidenglänzende, weiße Kristallnadeln von bitterem Geschmack. 1 T. ist in 6 T. siedendem Spiritus oder in 25 T. siedendem Wasser löslich, von kaltem Wasser sind etwa 800 T. zur Lösung erforderlich. Die wäßrige Lösung ist neutral und zeigt nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure bläuliche Fluoreszenz. Sie zeigt die Thalleiochinreaktion und gibt mit Baryumnitrat, nicht aber mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag (Unterschied von Chininum hydrochloricum).

Prüfung. Durch Trocknen bei 100° soll das Salz höchstens 15 Proz. seines Gewichtes an Wasser verlieren (die Theorie verlangt 16,18 Proz., indessen wird das Salz schon durch Verwittern an der Luft meist viel wasserärmer).

Beim Befeuchten mit Schwefelsäure oder Salpetersäure soll das Chininsulfat nicht gefärbt werden (fremde Alkaloide, wie Morphin, Brucin, Strychnin, ferner organische Stoffe, z. B. Zucker). — 1 g des Chininsulfates muß sich in 7 ccm einer Mischung aus 2 Volumen Chloroform und 1 Volumen absolutem Alkohol unter kurzer Erwärmung auf 40 – 50° klar lösen; die Lösung soll auch nach dem Erkalten völlig klar bleiben. (Ungelöst würden hierbei bleiben Zucker, unorganische Salze; nach dem Erkalten würden sich ausscheiden Chinidinsulfat, Cinchoninsulfat.) — 2 g Chininsulfat, welches bei 40 – 50° völlig verwittert ist, übergieße man in einem Probierrohre mit 20 ccm destilliertem Wasser und stelle das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter häufigem Umschütteln in ein auf 60 – 65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probierrohr in Wasser von 15° und lasse es, unter häufigem Schütteln, 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann presse man die Masse durch ein ca. 100 qcm großes Stück Leinwand und filtriere die Kolatur durch ein Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Hierzu sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden. Die Prüfung soll einen ungehörig hohen Gehalt an Nebenalkaloiden, besonders Cinchonidin, nachweisen. Sie beruht auf folgenden Tatsachen: Chininsulfat ist in Wasser sehr viel schwieriger löslich als die Sulfate der sogenannten Nebenalkaloide. Von den letzteren gehen daher sehr viel größere Mengen in Lösung, welche zur Wiederauflösung der durch Ammoniak aus ihren Lösungen ausgeschiedenen freien Basen auch sehr viel größere Mengen Ammoniak erfordern. Bei reinem Chininsulfat beträgt die zur Wiederauflösung erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit = 3,5 ccm. (Kernersche Probe.)

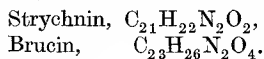
Chininum bisulfuricum, Chininbisulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot SO_4H_2 + 7 H_2O$, entsteht, wenn man Chininsulfat unter Zusatz von Schwefelsäure in Wasser löst und kristallisieren läßt. Es bildet weiße, glänzende, bittere Prismen, welche mit 11 T. Wasser oder 32 T. Spiritus bläulich fluoreszierende, sauer reagierende Lösungen geben. Es schmilzt bei etwa 80^0 . Durch Trocknen bei 100^0 darf es nicht mehr als 23 Proz. Wasser verlieren (die Theorie verlangt 22,99 Proz.). Wie alle Chininsalze zeige es die Thalleiochinreaktion.

Chininum ferro-citricum, Eisenchinincitrat, ist ein Gemenge von Ferrocitrat mit Chinincitrat, welches geringe Mengen von Ferricitrat enthält. Der Gehalt an Chinincitrat soll 13 Proz. betragen, es etwa 10 Proz. Chinin entspricht.

Chininum tannicum, Chinintannat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2 C_{14}H_{16}O_9$, wird durch Fällen einer Lösung von Chininsulfat mit einer Tanninlösung erhalten. Es ist ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver, welches etwa 30 Proz. Chinin enthält.

Chinioidin. Aus den Mutterlaugen, welche bei der Gewinnung der Chinaalkaloide übrig bleiben, wird durch Natriumcarbonat oder Ammoniak ein dunkel gefärbter Niederschlag gefällt, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser umgeschmolzen und meist in Stangenform als Chinioidinum (oder amorphes Chinin) in den Handel kommt. Dasselbe ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener amorpher Basen, die sich wahrscheinlich aus den kristallisierenden Alkaloiden im Verlaufe der Fabrikation erst bilden. Angeblich besteht das Chinioidin aus amorphem Chinin, amorphem Chinidin, Chinizin, Cinchonidin, gemengt mit unbekannten Farbstoffen. Es bildet dunkelbraune, harzartige, leichtzerbrechliche Massen von glänzendem, muscheligen Bruch und bitterem Geschmack. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich dagegen leicht in angesäuertem Wasser, in Spiritus und in Chloroform.

Strychnosalkaloide.



Diese beiden Alkaloide kommen in den Samen und in anderen Teilen verschiedener *Strychnos*-Arten, namentlich in den Brechnüssen (von *Strychnos nux vomica*) und in den Ignatiusböhen (von *Strychnos Ignati*) vor.

Zur Darstellung extrahiert man gepulverte Brechnüsse mit heißem 50prozentigem Alkohol, fällt aus der Lösung die Farbstoffe durch Bleiacetat, hierauf den Überschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff und scheidet die Basen durch Magnesia ab. Aus dem entstandenen Niederschlage wird durch kalten Alkohol Brucin, durch heißen Alkohol Strychnin ausgezogen.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, kristallisiert in farblosen Prismen, schmeckt intensiv bitter und ist in Wasser, absolutem Alkohol und Äther nahezu unlöslich. In wäßrigem Alkohol und in Chloroform ist es löslich. Mit 1 Äquivalent der Säuren bildet es neutrale Salze.

Reaktionen. 1. Löst man eine Spur Strychnin in konzentrierter Schwefelsäure und fügt ein Körnchen Kaliumdichromat hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit schön blaviolett. Bei Gegenwart von Salpetersäure bleibt die Reaktion aus. Man erhält sie deshalb mit Strychninnitrat nicht, wohl aber, wenn man statt Kaliumdichromat Kaliumpermanganat (sehr wenig!) anwendet. 2. In Strychninsalzlösungen entsteht auf Zusatz von Sulfocyankalium (Rhodankalium) ein Niederschlag von sehr schön kristallisiertem Sulfocyanstrychnin. 3. Verreibt man ein Körnchen Ceroxyduloxyd mit konzentrierter Schwefelsäure und fügt eine Spur Strychnin oder ein Salz desselben in Substanz hinzu, so entsteht schön blaue Färbung. 4. Konzentrierte Schwefelsäure, die etwas Vanadinsäure enthält, löst Strychnin mit violetter Farbe.

Strychninum nitricum, Strychninnitrat, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot NO_3H$, wird durch Auflösen von Strychnin in verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es bildet farblose Kristallnadeln von stark bitterem Geschmack, 1 T. löst sich in 90 T. kaltem oder 3 T. siedendem Wasser, ferner in 70 T. kaltem oder 5 T. siedendem Spiritus. Wird ein Körnchen dieses Salzes in siedende Salzsäure gebracht, so färbt es diese rot.

Prüfung. Mit Salpetersäure angerieben darf es sich wohl gelb, nicht aber rot färben (Brucin, Morphin). Desgleichen darf es durch konzentrierte Schwefelsäure nicht gefärbt werden (fremde Alkaloide, Zucker). — Aus einer konzentrierten wäßrigen sauren Strychninnitratlösung fällt Kaliumchromat rotgelbes chromsaures Strychnin, welches auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure violett gefärbt wird.

Eine Lösung des Salzes in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Kaliumpermanganat, nicht durch Kaliumdichromat violett gefärbt.

Die billigeren Sorten Strychninnitrat, die zum Vertilgen von Ungeziefer angeboten werden, bestehen häufig zum großen Teil aus Brucinnitrat. Ein solches Präparat gibt mit konzentrierter Salpetersäure Rotfärbung.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, bildet farblose Prismen oder Tafeln, die an der Luft leicht verwitern. In Wasser ist es unlöslich, in Äther schwer löslich, in Alkohol aber leicht löslich. Durch konzentrierte Salpetersäure wird es rot gefärbt. Es wird namentlich in der Trinkwasseranalyse zum Nachweis der Salpetersäure benützt:

Man löst ein Körnchen Brucin in konzentrierter reiner Schwefelsäure und setzt dieser Lösung tropfenweise das zu untersuchende Wasser zu. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht schon bei den ersten Tropfen Rotfärbung.

Alkaloide der Isochinolingrouppe.

Opiumalkaloide.

Das Opium, der eingetrocknete Milchsaft von *Papaver somniferum*, enthält eine ganze Musterkarte von Alkaloiden. Nachstehend angeführte sind bisher mit Sicherheit in demselben erkannt und isoliert worden: Morphin, Kodein, Narcotin, Thebain, Narcein, Papaverin, Kryptopin, Laudanin, Laudanosin, Pseudomorphin, Porphyroxin, Hydrocotarnin, Lanthopin, Codamin, Protopin, Opianin, Rhöadin, Metamorphin. Dieselben sind im Opium teils in freiem Zustande, zum größten Teile jedoch an Meconsäure und geringe Mengen an Schwefelsäure gebunden vorhanden.

Das wichtigste dieser Alkaloide ist das Morphin, es ist auch in größter Menge vorhanden. Gutes Opium enthält 10–20 Proz. Morphin. — Ebenfalls in reichlicher Menge kommt das Narcotin vor, dessen Gehalt bis auf 10 Proz. steigen kann. Die Menge der übrigen Basen dagegen beträgt für jede einzelne von ihnen noch nicht 1 Proz. Es sollen hier nur in Betracht gezogen werden: Morphin, Kodein, Narcotin und Narcein.

Gewinnung der Basen. Man zieht grob gepulvertes Opium mit warmem Wasser aus und schlägt durch Zusatz von Calciumchloridlösung die Meconsäure als unlösliches Calciumsalz nieder. Das Filtrat wird durch Eindampfen eingengt, wobei sich zunächst die salzsauren Salze des Morphins und Kodeins ausscheiden. Man löst dieselben in Wasser und setzt Ammoniak hinzu, wodurch nur Morphin gefällt wird, während Kodein in Lösung bleibt. — Durch Versetzen der von den salzsauren Salzen des Morphins und Kodeins abfiltrierten Mutterlauge mit Ammoniak wird Narcotin gefällt, während Narcein in Lösung bleibt.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, kristallisiert in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen, welche sich in der 1000fachen Menge kalten oder der 400fachen Menge siedenden Wassers, sowie in der 30—40fachen Menge Alkohol, auch in Amylalkohol lösen. In Äther ist es fast unlöslich, in Chloroform schwer löslich. Es löst sich auch in ätzenden Alkalien, in Ammoniak ist es nur schwer löslich. Die Konstitution des Morphins ist noch nicht genau bekannt; sicher ist, daß das Morphin ein Abkömmling des *Phenanthrens* ist und wahrscheinlich kein Isochinolinderivat. Es wird aber aus Zweckmäßigkeitsgründen mit den übrigen Opiumalkaloiden zusammen besprochen.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Morphin eine einsäurige Base, es liefert also den Ammoniaksalzen analog zusammengesetzte Salze. Gleichzeitig aber ist es, wie aus der Löslichkeit in ätzenden Alkalien hervorgeht, eine Art Phenol.

Ferner ist es charakterisiert durch ein bedeutendes Reduktionsvermögen; es reduziert Ferricyankalium zu Ferrocyankalium, Silbersalze zu metallischem Silber u. s. w. Auf diese Eigenschaft des Morphins sind eine Anzahl von Reaktionen gegründet.

Reaktionen. 1. Durch konzentrierte Salpetersäure wird es erst blutrot, dann gelb gefärbt. 2. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos auf; wird diese Lösung aber kurze Zeit auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure oder Natriumhypochlorit versetzt, so färbt sie sich violett, allmählich rot. 3. Eine Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid hat bräunliche Farbe. Auf Zusatz von Morphin oder dessen Salzen entsteht in derselben ein blauer Niederschlag, *Berlinerblau*, indem das Ferricyankalium zu Ferrocyankalium reduziert wird. 4. Mischt man konzentrierte Schwefelsäure mit sehr wenig Formaldehydlösung und fügt Morphin hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit blauviolett.

Morphinum aceticum, Morphinacetat, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 + H_2O$, wird durch Auflösen von Morphin in Essigsäure und Kristallisierenlassen der Lösung als ein gelbliches Kristallpulver gewonnen. Dieses Salz ist sehr wenig beständig, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure abgibt und in schwerlösliches basisches Acetat übergeht. Das Arzneibuch schreibt daher vor, daß an Stelle dieses Präparates stets das beständigere salzsaure Morphin dispensiert werden soll, wenn *Morphinum aceticum* zu subkutanen Einspritzungen verordnet wird.

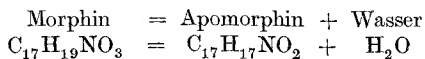
Morphinum hydrochloricum, Morphinhydrochlorid, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot ClH + 3 H_2O$, wird durch Auflösen von Morphin in verdünnter Salzsäure und Einengen der filtrierten Lösung gewonnen. — Es bildet weiße, glänzende, nadelförmige Kristalle und kommt im Handel meist in Form von würfelförmigen, aus mikroskopischen Kristallen bestehenden Stücken vor. 1 T. löst sich in 25 T. Wasser gewöhnlicher Temperatur; die Lösung schmeckt stark bitter und reagiert neutral. Ebenso löst es sich in 50 T. Spiritus.

Prüfung. Bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, verliere es nicht mehr als 14,5 Proz. Wasser. (Den 3 Molekeln Kristallwasser entsprechen 14,4 Proz.) Die wäbrige Lösung soll auf Zusatz von Kaliumearbonat sofort weiße Kristalle abscheiden. Auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entstehe ein Niederschlag von Morphin, der sich weder in einem Überschuß von Ammoniak, noch in Äther leicht löst, mit Leichtigkeit dagegen wieder gelöst wird von Natronlauge oder Kalkwasser (s. oben). — Wird die Lösung in Natronlauge mit Äther ausgeschüttelt, so hinterlasse der Äther beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand (*Narcotin*, welches in Natronlauge nicht löslich ist). Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird das Salz rot.

Morphinum sulfuricum, Morphinsulfat, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot SO_4H_2 + 5 H_2O$,

wird durch Neutralisation von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln, 1 T. löst sich in 14,5 T. Wasser gewöhnlicher Temperatur. Auch in Spiritus ist es löslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Durch Austrocknen bei 100° bis zu konstantem Gewicht verliere es nicht mehr als 12 Proz. Wasser (der Formel entsprechen 11,8 Proz.).

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$. Erhitzt man Morphin mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 150°, so tritt unter Wasserabspaltung Bildung von Apomorphin ein.



Man übersättigt den Röhreninhalt mit Natriumbicarbonat und schüttelt hierauf mit Äther oder Chloroform die freie Base aus. Beim Versetzen der ätherischen oder chloroformischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Apomorphin unlöslich aus und kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Die freie Base neigt sehr zur Zersetzung.

Apomorphinum hydrochloricum, Apomorphinhydrochlorid, $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot ClH$, ist ein weißes oder grauweißes, trockenes kristallinisches Pulver. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. In Äther und Chloroform ist es unlöslich. Bei Luftzutritt dem Licht ausgesetzt, färbt es sich bald grün (durch Oxydation). Salpetersäure löst es mit blutroter Färbung. In einem Überschuß von Natronlauge löst es sich auf; diese Lösung aber nimmt im nicht verschlossenen Gefäß bald eine purpurrote, schließlich schwarze Farbe an (durch Oxydation). — Aus ammoniakalischer Silbernitratlösung wird Silber ausgeschieden. — Die freie Base, welche sich durch Zusatz von Natriumbicarbonat zu den Lösungen der Salze unlöslich abscheidet, färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch grün.

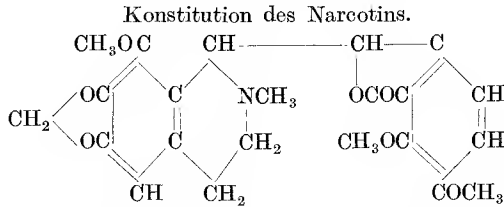
Die wäßrige Lösung sei farblos oder nur schwach grünlich; ein Präparat, von welchem 1 T. mit 100 T. Wasser eine smaragdgrüne Lösung gibt, ist zu verwerfen.

Aufbewahrung: vor Licht geschützt.

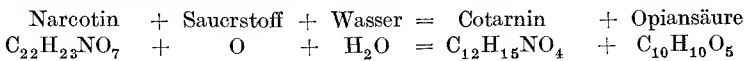
Kodein, $C_{18}H_{21}NO_3$, **Methylmorphin**, **Morphinmethyläther**, kristallisiert aus Äther wasserfrei; aus heißem Wasser mit 1 Molekel H_2O . Es wird synthetisch aus Morphin durch Einwirkung von Jodmethyl oder Dimethylsulfat dargestellt, wobei in der phenolischen OH-Gruppe das H-Atom durch die CH_3 -Gruppe ersetzt wird. Die Formel des Kodeins ist deshalb $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$. — In Spiritus, Äther, Chloroform ist es leicht löslich, nur wenig aber in Petroleumbenzin. In der Wärme verwittern die Kristalle; das wasserfreie Kodein schmilzt bei 155°. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich, in Ätzkalilauge nur wenig, weil die phenolische OH-Gruppe nicht mehr vorhanden ist (Unterschied vom Morphin). 0,01 g Kodein löst sich in 10 g konzentrierter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Diese nimmt beim gelinden Erwärmen auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung an.

Codeinum phosphoricum, Kodeinphosphat, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot PO_4H_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, wird durch Sättigung von Kodein mit Phosphorsäure und Fällung der konzentrierten Lösung mit Alkohol erhalten. Es enthält etwa 7 Proz. Kristallwasser, ist leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich und erzeugt in einer Mischung von Ferri-cyankalium und Ferriehlorid nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit einen blauen Niederschlag (Unterschied von Morphin).

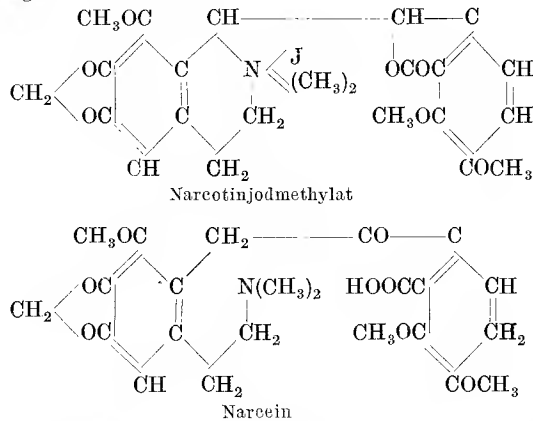
Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, kristallisiert in farblosen, bei 176° schmelzenden Prismen. In Wasser, Ammoniak oder Kalilauge ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Äther. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe auf. Die Lösung wird beim Erwärmen erst blutrot, dann violett.



Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird das Narcotin unter gleichzeitiger Oxydation zerlegt unter Bildung von Cotarnin und Opiansäure (vgl. Hydrastin, s. S. 502).



Narcein, $C_{23}H_{27}NO_8 + 3 H_2O$, ist in kleiner Menge im Opium enthalten. Es kann künstlich aus Narcotin dargestellt werden, indem man auf dieses zuerst Jodmethyl einwirken läßt, wodurch Narcotinjodmethylat entsteht, das dann beim Kochen mit Kalilauge Narcein liefert.



Das Narcein bildet farblose, bei 170° schmelzende Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. Da das Narcein auch eine Carboxylgruppe enthält, bildet es außer mit Säuren auch mit Alkalien Salze und löst sich deshalb leicht in Kali- oder Natronlauge. Aus diesen Salzen wird das Narcein durch Kohlensäure wieder ausgeschieden.

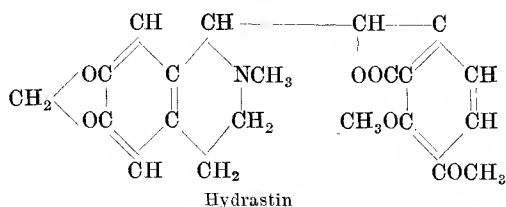
Hydrastisalkaloide.

Das Hydrastisrhizom (von *Hydrastis canadensis*) enthält unter anderen Bestandteilen drei Alkaloide: Berberin, $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot 5 H_2O$, Canadin, $C_{20}H_{21}NO_4$, und Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$. Von dem letzteren, dem Hydrastin, leitet sich ein Spaltungsprodukt, das Hydrastinin, ab. Dieses ist in Form des salzsauren Salzes vom Arzneibuch aufgenommen worden.

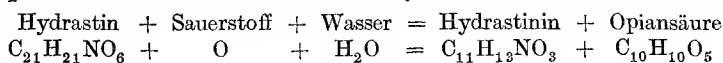
Berberin, $C_{20}H_{19}NO_5$, ist im Pflanzenreiche viel mehr verbreitet als andere Alkaloide. Es findet sich in den verschiedensten Pflanzenfamilien, so auch in der Berberitze, *Berberis vulgaris*, woher es seinen Namen erhalten hat. Zum Unterschied von fast allen übrigen Alkaloiden zeigt das Berberin und seine Salze eine intensive gelbe Farbe. Das Berberin ist eine quartäre Ammoniumbase.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, ist das Alkaloid, dem die Wirkung des Hydrastisrhizoms zugeschrieben wird. Das Rhizom enthält in trockenem Zustande etwa 2—3 Proz. Hydrastin. Das Hydrastin bildet farblose, bei 132° schmelzende Kristalle.

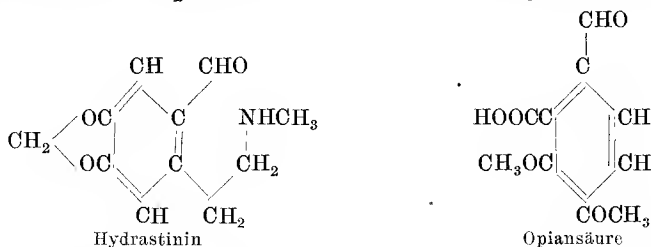
In seiner chemischen Konstitution ist es dem Narcotin sehr ähnlich (vgl. S. 501).



Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird das Hydrastin unter Bildung von Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, und Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$, zerlegt.



Das Hydrastinin entsteht aus dem in der Formel des Hydrastins links dargestellten Teil, die Opiansäure aus der rechts dargestellten „Hälfte“.



Hydrastininum hydrochloricum, Hydrastininhydrochlorid, $C_{11}H_{13}NO_3 \cdot ClH$, wird durch Neutralisation von Hydrastinin mit Salzsäure dargestellt. Schwachgelbliche, bitterschmeckende Kristalle, in Wasser mit bläulicher Fluoreszenz löslich. Schmelzpunkt gegen 210° . Die 5prozentige Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt, dagegen durch Kalilauge unter Abscheidung der freien Base gefällt. Kaliumdichromat oder Platinchlorid fällen das Chromat bezw. Platindoppelsalz als gelbe Niederschläge, die in heißem Wasser löslich sind, beim Erkalten wieder auskristallisieren. Bromwasser erzeugt in der wäßrigen Lösung einen gelben Niederschlag, der in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit löslich ist.

Alkaloide unbekannter Konstitution.

Physostigmin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Eserin, kommt in den Kalabarbohnen (von *Physostigma venenosum*) vor. Zur Darstellung wird das frisch bereitete alkoholische Extrakt der zerkleinerten Samen mit Natriumbicarbonat und Äther behandelt. Die ätherische Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, alsdann mit Natriumbicarbonat versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die freie Base als harzige, zähe Masse. Die Salze des Physostigmins

zersetzen sich ungemein leicht unter Rotfärbung, namentlich durch den Einfluß des Lichtes, besonders leicht auch, wenn ätzende oder kohlen saure Alkalien auf sie einwirken. Am beständigsten erweist sich noch das salicylsäure Salz. Im Gegensatz zum Atropin wirkt diese Base stark verengernd auf die Pupille.

Physostigminum salicylicum, Physostigminsalicylat, $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_5O_3$, erhält man durch Neutralisierung des amorphen Physostigmins mit Salicylsäure in wäßriger Lösung und Abdunsten des Wassers über Schwefelsäure. Es kommt als Pulver oder in Kristallen in den Handel; letztere Sorte ist vorzuziehen. 1 T. löst sich in 85 T. Wasser oder in 12 T. Weingeist. Es hält sich in trockenem Zustande recht gut. Wäßrige Lösungen jedoch nehmen unter Zersetzung sehr bald schon im zerstreuten Licht eine rötliche Färbung (unter Bildung von Rubreserin) an.

Prüfung. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett (Salicylsäurereaktion), durch Jodlösung wird sie getrübt. — In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz anfänglich farblos, die Lösung wird aber sehr bald gelb. Löst man ein kleines Kriställchen des Salzes in warmer Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen einen blauen oder blaugrauen Rückstand gibt, welcher in Weingeist mit blauer Farbe löslich ist. Diese weingeistige Lösung wird beim Übersättigen mit Essigsäure rot und zeigt starke Fluoreszenz. Der Verdampfungsrückstand löst sich in wenig Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Weingeist in Rot übergeht, aber wieder grün wird, wenn der Weingeist verdunstet (Identitätsreaktion). Es ist vor Licht geschützt aufzubewahren!

Physostigminum sulfuricum, Physostigmin sulfat, $(C_{15}H_{21}N_3O_2)_2 \cdot SO_4H_2$, bildet an feuchter Luft zerfließliche Kristalle und ist dem vorigen sonst durchaus ähnlich. Die wäßrige Lösung wird durch Baryumchlorid weiß gefällt, und gibt mit Eisenchlorid keine Violettfärbung.

Veratrin, Veratrinum, ist in der Nieswurz (von *Veratrum album*) und im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) enthalten. Zur Darstellung wird grob gepulverter Sabadillsamen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die filtrierten Kolaturen nach dem Einengen mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, nochmals mit Ammoniak gefällt und der erhaltene weiße Niederschlag getrocknet. — Es bildet ein lockeres weißes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, scharfen, aber nicht bitteren Geschmack besitzt und feuchtes rotes Lackmuspapier langsam bläut. 1 T. löst sich in 4 T. Spiritus und in 2 T. Chloroform; etwas weniger löslich ist es in Äther. Diese Lösungen zeigen stark alkalische Reaktion. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gibt es Lösungen von stark bitterem und kratzendem Geschmack. In konzentrierter siedender Salzsäure löst es sich mit roter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengerieben, gibt es eine grünlichgelb fluoreszierende Lösung, die bald carminrote Farbe annimmt. — Breitet man eine Lösung von Veratrin in konzentrierter Schwefelsäure zu einer dünnen Schicht (auf einem Porzellanteller) aus und streut Zuckerpulver auf dieselbe, so entsteht ein Farbenspiel, das aus Gelb in Grün, schließlich in Blau übergeht; nach einer Stunde etwa ist die Färbung verschwunden. Veratrin charakterisiert sich außer den angegebenen Reaktionen noch dadurch, daß es selbst in geringen Mengen die Schleimhäute stark reizt, z. B. heftiges Niesen erregt. Daher Vorsicht!

Das officinelle Präparat besteht aus mehreren Basen; daher ist hier absichtlich keine Formel angeführt.

Ipecacuanhaalkaloide. Die Ipecacuanhawurzel (von *Uragoga Ipecacuanha*) enthält 3 Alkaloide, Emetin, Cephaelin und Psychotrin. Die officinelle Rio-Ipecacuanha enthält vorwiegend Emetin, ca. 1,5 Proz., weniger Cephaelin, ca. 0,5 Proz.

Emetin, $C_{30}H_{44}N_2O_4$, bildet eine firnisartige Masse oder ein amorphes Pulver. Mit Salzsäure bildet es ein kristallinisches Salz, $C_{30}H_{44}N_2O_4 \cdot 2 ClH$. Mit Fröhdes Reagenz (molybdansäurehaltiger Schwefelsäure) gibt das Emetin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff eine Grünfärbung.

Cephaelin, $C_{28}H_{40}N_2O_4$, ist im Gegensatz zum Emetin in Natronlauge löslich

und läßt sich dadurch vom Emetin trennen. Es bildet feine nadelförmige Kristalle, die bei 119—120° schmelzen. Mit Salzsäure bildet es ein kristallinisches Salz, $C_{28}H_{40}N_2O_4 \cdot 2ClH$. Mit Fröhdes Reagenz gibt das Cephaelin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff eine blaugrüne Färbung.

Psychotrin, ist in der Ipecacuanhawurzel nur zu etwa 0,1 Proz. enthalten. Es bildet gelbliche, bei 138° schmelzende Kristalle.

Ätherische Öle.

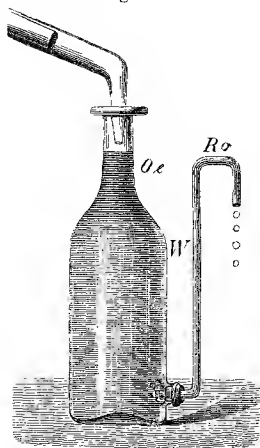
Die Gerüche der Pflanzen werden bedingt durch flüchtige Stoffe, die, wenn sie flüssig, ätherische Öle, wenn sie mehr fester Beschaffenheit sind, dagegen Kampher genannt werden. In einigen Fällen liefern an und für sich geruchlose Pflanzenteile beim Destillieren mit Wasser dennoch riechende Substanzen; dieselben sind dann im Pflanzenorganismus nicht in fertigem Zustande vorhanden gewesen, sondern erst durch den Einfluß anderer Körper entstanden. Das ist der Fall bei der Bildung des ätherischen Bittermandelöles aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, ferner bei der Gewinnung des Senföles aus dem myrinsauren Kalium des schwarzen Senfsamens.

Betrachten wir die einzelnen Pflanzenabteilungen in Bezug auf die Produktion von ätherischen Ölen, so finden wir, daß von Kryptogamen abstammende überhaupt noch nicht bekannt sind. Unter den Phanerogamen gibt es dagegen Familien, welche die Erzeugung ätherischer Öle geradezu als Spezialität betreiben. Hierhin gehören z. B. die Coniferen, Umbelliferen, Labiaten, Rutaceen, Aurantiaceen u. s. w.

Die Gewinnung der ätherischen Öle beruht im allgemeinen darauf, daß dieselben, trotzdem der Siedepunkt aller zu ihnen gehörigen Glieder beträchtlich über 100° liegt, sämtlich mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Sie werden daher in der Weise gewonnen, daß man die betreffenden ölhaltigen Pflanzenorgane mit Wasser destilliert. Das übergegangene aromatische Wasser wird, nachdem es vom ausgeschiedenen Öle befreit ist, in die Blase zurückgegeben und dient zur Destillation einer neuen Menge derselben Vegetabilien. Die Trennung des Öles geschieht am besten durch die Florentiner Flasche. Diese ist eine gewöhnliche Flasche, welche etwa 1—2 cm über dem Boden ein aufwärtsgebogenes Rohr trägt. Man füllt die Florentiner Flasche beim Gebrauche mit destilliertem Wasser W, und benützt sie bei der Destillation als Vorlage. Das spezifisch leichtere ätherische Öl sammelt sich bei Oe, das ölärmere Wasser fließt durch die Mündung des Rohres Ro ab (Fig. 44).

Fig. 44.



Bei den Früchten der Citrusarten zieht man vor, das ätherische Öl durch gelindes Pressen zu gewinnen, weil durch Destillation die Feinheit des Aromas dieser Öle ungemein beeinträchtigt wird.

Allgemeine Eigenschaften. Die ätherischen Öle besitzen den Geruch derjenigen Pflanzenteile, aus denen sie gewonnen wurden. Die meisten sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, einige, wie z. B. Rosenöl und Anisöl, erstarren leicht zu kristallinen Massen. Einige von ihnen sind farblos, manche charakteristisch gefärbt. Die grüne Farbe einiger durch Pressen gewonnener Öle (z. B. Ol. Bergamottae) rührt von einem Chlorophyllgehalt her. — Sie sind durchweg leicht flüchtig und verursachen im Gegensatze zu den fetten Ölen keinen bleibenden Fettfleck. Das spezifische Gewicht der meisten ist niedriger als das des Wassers; spezifisch schwerer als Wasser sind von den bekannteren: Nelkenöl, Zimtöl, Senföl, Bittermandelöl.

Sehr viele ätherische Öle sind optisch aktiv und der Grad der Links- oder Rechtsdrehung ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung von Verfälschungen. — In Wasser sind sie meist nur wenig löslich, dagegen lösen sie sich leicht auf in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform und in fetten Ölen. Sie nehmen leicht Sauerstoff aus der Luft auf, besonders unter dem Einfluß des Lichtes, sie werden dabei dickflüssig, verharzen und nehmen Terpentingelb an. Sie sind daher sämtlich vor Licht und Luft geschützt aufzubewahren.

Zusammensetzung. Die ätherischen Öle sind in den seltensten Fällen einheitliche Körper, sie bestehen in den meisten Fällen aus verschiedenen Substanzen — in vielen Fällen ist über ihre Zusammensetzung erst wenig bekannt. Einige von ihnen sind oder enthalten Aldehyde, z. B. Bittermandelöl (Benzaldehyd), Zimtöl (Zimtaldehyd); das römische Kümmelöl enthält Cuminaldehyd. Andere enthalten Phenole, z. B. enthält das Thymianöl als Hauptbestandteil Thymol, das Nelkenöl Eugenol. Noch andere enthalten Esterarten, das Gaultheriaöl z. B. Salicylsäuremethylester, das Lavendelöl Linalylacetat. Sulfoxyanderivate sind die ätherischen Öle des Löffelkrautes und des Senfsamens, die Senföle.

Neuerdings hat man als wesentliche Bestandteile namentlich einiger stark duftender Öle ungesättigte Alkohole und Aldehyde der Methanreihe kennen gelernt, z. B. den Alkohol Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, und dessen Aldehyd Geranial (Citral), $C_{10}H_{16}O$.

Die meisten ätherischen Öle enthalten nur Stoffe, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Eine Ausnahme machen hiervon die Senföle, die, wie schon erwähnt, Derivate der (Iso-)Sulfoxyansäure sind und das Orangenblütenöl (Neroliöl), welches Anthranilsäuremethylester enthält. Die meisten ätherischen Öle enthalten Kohlenwasserstoffe, und zwar meistens Terpene, $C_{10}H_{16}$.

Verfälschungen sind bei dem hohen Preise der ätherischen Öle nicht selten. Sie werden vorgenommen mit Alkohol, fetten Ölen, minderwertigen ätherischen Ölen (Terpentinöl); die schwefelhaltigen

Öle wie Senföl werden wohl auch mit Schwefelkohlenstoff verschnitten. Alkohol wird nachgewiesen durch das spezifische Gewicht, durch fraktionierte Destillation und Nachweis des Alkohols im Destillat mittels der Jodoformreaktion. Auch mischen sich so gefälschte Öle nicht klar mit fetten Ölen. — Fette Öle erkennt man daran, daß sie auf Papier einen bleibenden Fettfleck verursachen; auch mischen sich so verschnittene Öle, ausgenommen wenn sie Ricinusöl enthalten, nicht klar mit 90prozentigem Alkohol. — Ein Zusatz minderwertiger Öle läßt sich nur schwer, am besten durch Vergleichung mit reinen Ölen oder durch das veränderte Drehungsvermögen nachweisen. — Alte Öle sind dickflüssig, besitzen terpentinartigen Geruch, saure Reaktion. Letztere ist aber kein absolutes Kriterium für schlechte Ware, da auch viele gute Öle sauer reagieren.

Die Reinheit des Geruches und Geschmackes aller ätherischen Öle wird am zweckmäßigsten in der Weise geprüft, daß man eine geringe Menge derselben mit Zuckerpulver innig verreibt. Der erhaltene „Ölzucker“ wird in einer größeren Menge Wasser gelöst und diese Lösung der Prüfung durch Nase und Zunge unterworfen.

Oleum Anisi, Anethol (aus den Früchten von *Pimpinella Anisum*). Das destillierte Anisöl besteht aus etwa 90 Proz. Anethol und ca. 10 Proz. Methylchavicol; beide sind isomer. Zur Reindarstellung des Anethols wird das erstarrte Anisöl in der Kälte abgepreßt und das im festen Zustande hinterbleibende Anethol aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Weiße kristallinische Masse von Anisgeruch und süßem Geschmack. Schmelzpunkt 20—21°, spezifisches Gewicht bei 25° = 0,984—0,986, Siedepunkt 232—234°. Das vom Arzneibuch vorgeschriebene Oleum Anisi soll reines Anethol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < C_3H_5 \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$, sein (s. S. 451).

Oleum Aurantii florum (aus den Blüten von *Citrus Bigaradia* Risso). Es enthält die Alkohole Linalool, $C_{10}H_{18}O$, und Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, und deren Essigsäureester, ferner Anthranilsäuremethylester, $C_6H_4(NH_2)COOCH_3$. Außerdem sind Terpene vorhanden und eine feste, paraffinartige Substanz.

Oleum Bergamottae (aus der Schale der Früchte von *Citrus Bergamia* Risso). Ein durch Auspressen der Fruchtschalen erhaltenes grünes Öl. Spezifisches Gewicht 0,88—0,89; Siedepunkt 183—195°. Enthält Limonen, Dipenten (beide $C_{10}H_{16}$), und als wichtigste Bestandteile Linalool, $C_{10}H_{18}O$, und Linalylacetat, $CH_3COO \cdot C_{10}H_{17}$ (Linalool ist ein ungesättigter Alkohol der Fettreihe).

Oleum Cajuputi (von *Melaleuca Leucadendron*). Die grüne Farbe der Handelsware rührt von einem geringen Kupfergehalt her. Wird 1 T. Jod mit 5 T. Cajuputöl bei 50° zusammengerieben, so gesteht nach dem Erkalten das Gemisch zu einem Kristallbrei. Es enthält flüssiges Cineol (sogenanntes Cajuputöl), $C_{10}H_{18}O$, welches identisch mit Eukalyptol ist; außerdem Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, und wenig Pinen, $C_{10}H_{16}$.

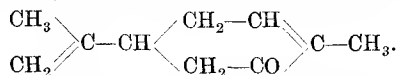
Oleum Calami (aus den Wurzelstöcken von *Acorus Calamus*) ist ein gelbbraunes Öl von bitterem Geschmack. In gleichem Volumen Alkohol gelöst nimmt es auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine braunrote Färbung an. Es besteht aus Terpen, $C_{10}H_{16}$, und verschiedenen sauerstoffhaltigen Bestandteilen, darunter Eugenol, Calameon, $C_{15}H_{26}O_2$, und Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$.

Oleum Carvi (aus den Früchten von *Carum Carvi*). Das Öl enthält annähernd gleiche Teile eines Ketons, Carvon, $C_{10}H_{14}O$, und Rechtslimonen, ($C_{10}H_{16}$), welches früher „Carven“ genannt wurde. Beide lassen sich durch fraktionierte Destillation ziemlich trennen. Völlig gelingt die Trennung wie folgt: Man löst die Carvonfraktion in der doppelten Menge Spiritus, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff

und fügt alsdann Ammoniak hinzu. Es fällt dann Schwefelwasserstoffcarvon, $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot SH_2$, in Kristallen aus. Werden diese Kristalle mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so scheidet sich Carvon nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser ab.

Das vom Arzneibuch vorgeschriebene *Oleum Carvi* soll reines Carvon sein. Dasselbe bildet eine farblose oder blaßgelbliche Flüssigkeit von feinem Kümmelgeruch, die bei $229-230^\circ$ siedet. Das spezifische Gewicht soll nicht unter 0,960 sein. 1 T. Carvon löst sich in 2 T. verdünntem Weingeist.

Das Carvon ist ein cyklisches Keton von der Formel



Oleum Caryophyllorum, Nelkenöl (aus den getrockneten Blütenknospen von *Eugenia aromatica*, Gewürznelken). Das Nelkenöl besteht zu ca. 20 Proz. aus einem Kohlenwasserstoff, Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$, und zu 80 Proz. aus einem Phenol, Eugenol (s. S. 456).

Oleum Cinnamomi, Zimtöl, ist das ätherische Öl der Rinde von *Cinnamomum Cassia*, d. h. das sogenannte chinesische Zimtöl. Es ist ein gelbes bis bräunliches Öl von süßem, später brennendem Zimtgeschmack. Es besteht zu etwa 75 Proz. aus Zimtaldehyd, $C_6H_5-CH=CH-CHO$, und zu etwa 25 Proz. aus Essigsäurecinnamylester, $C_6H_5-CH=CH-CH_2OOCCH_3$.

Der Zimtaldehyd gibt mit Salpetersäure die additionelle, gut kristallisierende, aber unbeständige Verbindung $C_6H_5O \cdot HNO_3$. — Mit Natriumbisulfit, SO_2HNa , geht der Zimtaldehyd zunächst die in Wasser schwer lösliche Verbindung zimtaldehydschwefligsaures Natrium, $C_6H_5-CH=CH-CH(OH)SO_3Na$, ein. Dieses geht durch Einwirkung überschüssiger heißer Natriumbisulfitlösung in sulfohydrozimtaldehydschwefligsaures Natrium, $C_6H_5 \cdot CH(SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)SO_3Na$, über, welches in Wasser leicht löslich ist. Der Essigsäurecinnamylester verbindet sich mit Natriumbisulfit nicht. Wendet man also bestimmte Mengen Zimtöl an, so kann durch Messen der nicht in Reaktion tretenden Anteile des Öles die Menge des Zimtaldehyds bestimmt werden. Der Gehalt an Zimtaldehyd soll mindestens 70 Proz. betragen.

Oleum Citri (von *Citrus Limonum*), wird durch Pressen der frischen Zitronenschalen gewonnen. Ein gelbliches Öl, welches leicht Bodensätze bildet. Verfälschung mit Spiritus ist durch fraktionierte Destillation nachzuweisen. Verfälschungen mit Apfelsinenöl (*Oleum Portugallo*) sind nur durch feine Nasen zu konstatieren. Es enthält Kohlenwasserstoffe (Pinen und Limonen) der Formel $C_{10}H_{16}$. Träger des Geruches sind zwei Aldehyde, Citral (oder Geranial), $C_{10}H_{18}O$, und Citronellal, $C_{10}H_{18}O$ (s. S. 341).

Oleum Foeniculi (aus den Früchten von *Foeniculum capillaceum*), ein fast farbloses Öl. Das spezifische Gewicht ist = 0,965—0,975. In der Kälte setzen sich bisweilen Kristalle von Anethol ab. Beim Mischen mit Spiritus darf es sich nicht trüben (fette Öle). Die spirituöse Lösung verändere Lackmuspapier nicht, werde auch nicht durch Eisenchlorid gefärbt (Phenole). Enthält neben Terpenen (Pinen und Dipenten) der Formel $C_{10}H_{16}$ hauptsächlich Anethol, $C_{10}H_{12}O$, außerdem das bei $+5^\circ$ schmelzende, kampherartige Keton Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, welches den bitterlichen Geschmack bedingt.

Oleum Juniperi (aus den Früchten von *Juniperus communis*). Es besteht im wesentlichen aus Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$, Pinen, ferner aus dem Kohlenwasserstoff Cadinen, $C_{15}H_{24}$. Der Träger des eigentlichen Geruches ist noch unbekannt.

Oleum Lavandulae (aus den Blüten von *Lavandula vera*), gelbliches Öl. Spezifisches Gewicht 0,885—0,895. Mit 3 T. Spiritus von 70 Volumprozent oder 90prozentiger Essigsäure läßt es sich klar mischen. Weingeistzusatz ist durch fraktionierte Destillation nachzuweisen. Es enthält Limonen, $C_{10}H_{16}$, ferner Linalool, $C_{10}H_{18}O$, und als wichtigsten Bestandteil 30—40 Proz. Linalylacetat, $CH_3COO \cdot C_{10}H_{17}$. Der Gehalt an Linalylacetat wird durch Bestimmung der Verseifungszahl

(s. Maßanalyse) ermittelt. Verlangt wird eine Verseifungszahl nicht unter 84,24, entsprechend 29,43 Proz. Linalylacetat.

Oleum Macidis (aus dem Samenmantel von *Myristica fragrans*), ein farbloses oder schwach gelbliches Öl von charakteristischem Geruch. Es besteht der Hauptsache nach aus Terpenen, $C_{10}H_{16}$ (Pinen und Dipenten), außerdem enthält es festes Myristicin, $C_{12}H_{14}O_3$.

Oleum Menthae piperitae (aus dem Kraut von *Mentha piperita*), farbloses oder schwach gelbliches Öl. Spezifisches Gewicht 0,90—0,91. Es läßt sich sowohl mit Spiritus als auch mit Spiritus dilutus klar mischen. Die besten Sorten sind das englische und deutsche Pfefferminzöl. Werden 0,2 g gepulvertes Jod mit dem Öl befeuchtet, so darf keine Verpuffung eintreten, die man an dem reichlichen Auftreten von Joddämpfen erkennen würde (Verfälschung mit Terpent in öl). Spirituszusatz wäre durch fraktionierte Destillation zu erkennen. Es enthält Menthol oder Menthakampher, $C_{10}H_{20}O$, das dazu gehörige Keton, d. i. Menthon, $C_{10}H_{18}O$, außerdem Terpene (Pinen, $C_{10}H_{16}$, und Limonen, $C_{10}H_{16}$).

Oleum Rosae (aus den Blüten verschiedener Rosaarten), blaßgelbliches Öl, aus dem sich bei 18—21° Kristallfitter ausscheiden, die bei höherer Temperatur wieder verschwinden. (Ist eine wesentlich höhere Temperatur zum Schmelzen erforderlich, so ist Verdacht auf eine Fälschung, vielleicht mit Cetaceum, vorhanden.) — Die gewöhnlichste Verfälschung ist die mit Rosenholzöl (*Oleum Pelargonii rosei*).

Bestandteile: Geruchlose, feste Kohlenwasserstoffe (die sich beim Erkalten ausscheiden) der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}$; ferner Geraniol, $C_{10}H_{17}OH$; daneben sind noch vorhanden Citronellol, $C_{10}H_{18}OH$, Phenyläthylalkohol, $C_6H_5CH_2CH_2OH$, Linalool, $C_{10}H_{17}OH$, Nonylaldehyd, $C_9H_{18}O$, und Citral, $C_{10}H_{16}O$.

Oleum Rosmarini (aus den Blättern von *Rosmarinus officinalis*), farbloses Öl von kampherähnlichem Geruch, welches gegen 170° siedet. Es besteht hauptsächlich aus Pinen, $C_{10}H_{16}$, außerdem sind vorhanden in geringeren Mengen: Cineol, $C_{10}H_{18}O$, Japankampher, $C_{10}H_{16}O$, und Borneol, $C_{10}H_{18}O$.

Oleum Santali, Sandelöl (aus dem Holze von *Santalum album*). Dickliches bis blaßgelbliches Öl vom spezifischen Gewicht 0,975—0,985, kommt erst bei etwa 300° ins volle Sieden. Riecht und schmeckt intensiv nach Zedernholz (Bleistiftholz). Es reagiert schwach sauer. 1 T. soll sich in 5 T. Alkohol von 70 Volumprozent klar auflösen.

Es besteht zu etwa 90 Proz. aus dem Alkohol Santalol, $C_{15}H_{26}O$, und enthält außerdem den zu diesem gehörigen, Santalal genannten Aldehyd $C_{15}H_{24}O$.

Oleum Sinapis (aus den Samen von *Sinapis nigra*), siehe Senföle S. 409 und Maßanalyse.

Oleum Terebinthinae. Den Stämmen der meisten Coniferen, namentlich *Pinus Pinaster*, *Pinus australis* und *Pinus Taeda*, entfließt entweder freiwillig oder nach absichtlich erzeugten Verletzungen der Terpent in (*Terebinthina*). Durch Destillation desselben mit Wasser oder gespannten Wasserdämpfen erhält man das Terpent in öl, als Rückstand bleibt das Harz (wasserhaltig = *Resina Pini*, wasserfrei = *Colophonium*). Je nach seiner Abstammung besitzt das Terpent in öl verschiedene abweichende Eigenschaften. Die besten Handelssorten sind das französische und amerikanische Terpent in öl, welche auch vom Arzneibuche aufgenommen sind. Dieselben sind farblos, von nicht unangenehmem Geruch, ihr spezifisches Gewicht liegt zwischen 0,865 und 0,875. Sie bestehen fast vollständig aus Pinen, $C_{10}H_{16}$, und zwar enthält das französische Öl fast ausschließlich die linksdrehende Modifikation, während im amerikanischen Öl die rechtsdrehende Modifikation etwas vorwiegt. Das sogenannte deutsche Terpent in öl (richtiger Kienöl, da es aus dem harzreichen Wurzelholze der Kiefer destilliert wird) ist gelblich gefärbt, besitzt kienigen Geruch und höheres spezifisches Gewicht. Es ist durch seinen Gehalt an Sylvestren charakterisiert.

Frisch destilliert ist das Terpent in öl dünnflüssig und von neutraler Reaktion. Beim längeren Aufbewahren aber wird es unter Aufnahme von Sauerstoff dickflüssig — es verharzt — und zeigt dann saure Reaktion. Zur Darstellung von gereinigtem Terpent in öl,

— *Oleum Terebinthinae rectificatum*, wird 1 T. Terpentinöl mit 6 T. Kalkwasser geschüttelt (um die Säure zu binden) und dann rektifiziert.

Technisch findet das Terpentinöl ausgedehnte Verwendung. Man benützt es seines großen Lösungsvermögens wegen zur Fabrikation von Lacken und Firnissen, zum Entfernen von Flecken aus Stoffen u. s. w. Es dient ferner als Ausgangsprodukt zur Darstellung von künstlichem Kampher.

Oleum Thymi (aus dem Kraut von *Thymus vulgaris*), ein farbloses oder rötliches Öl, dessen alkoholische Lösung durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nur gelblichbraun gefärbt werden darf. (Blaue oder grüne Färbung würde Phenol anzeigen.) Das Öl enthält außer Thymol, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$, Kohlenwasserstoffe, Cymol = $C_{10}H_{14}$ und Terpenc, $C_{10}H_{16}$. Das Thymol ist bisweilen durch das ihm isomere Phenol Carvacrol ersetzt. Zur Bestimmung der Phenole werden 5 ccm des Öles mit einer Mischung aus 10 ccm Natronlauge und 20 ccm Wasser geschüttelt. Die Phenole werden gelöst, die auf der wäßrigen Lösung schwimmende Schicht soll nicht mehr als 4 ccm betragen, das Öl soll mindestens 20 Proz. Phenole (Thymol und Carvacrol) enthalten.

Harze.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl von Substanzen, welche Baumstämmen entweder freiwillig oder nach absichtlich gemachten Verletzungen entrinnen und durch die Einwirkung der Luft unter Verdickung oder Erhärtung sich mehr oder weniger verändern. Sie bilden gewöhnlich amorphe, nicht kristallisierbare, oft glasartig durchscheinende Massen; in Wasser sind sie nur wenig löslich, reichlicher in anderen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Äther, Chloroform etc. In chemischer Beziehung sind es meist Gemenge verschiedener, sehr schwer voneinander zu trennender Körper, die zum Teil sauren Charakter besitzen und als Harzsäuren (Resinolsäuren) bezeichnet werden, zum Teil Ester dieser Harzsäuren sind, und Resine genannt werden, ferner von Harzalkoholen (Resinolen). Außerdem sind häufig auch noch indifferente Substanzen vorhanden, welche man Resene genannt hat. Viele von ihnen enthalten Farbstoffe, welche indessen bisher kaum zu definieren waren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben fast alle Harze mehrwertige Phenole und Oxysäuren der Benzolreihe, z. B.: Resorcin, Phloroglucin, Paroxybenzoesäure, Protokatechusäure.

Resina Pini, Pix alba, Fichtenharz. Zur Gewinnung wird das der Fichte oder Rottanne entrinnende Harz durch Destillation mit Wasser zum größten Teil von seinem Terpentinölgehalt befreit. Der Destillationsrückstand ist das Weißpech. Dasselbe enthält neben Terpentinöl noch Wasser und bildet amorphe gelblichbraune Massen. Es löst sich in Alkohol, Äther, fetten Ölen; mit ätzenden Alkalien gibt es lösliche Salze, welche „Harzseifen“ genannt werden. Hauptbestandteile sind mehrere als Pimarsäuren bezeichnete Säuren von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$.

Colophonium, Kolophonium, Geigenharz, wird gewonnen, indem man das Harz der Abietineen durch Destillation (ohne Wasser) von den ihm anhaftenden Mengen Wasser und Terpentinöl befreit. Es bildet durchsichtige gelbe bis braune Massen, welche sich chemisch fast ebenso verhalten wie das Weißpech. Es besteht nahezu vollständig aus dem Anhydrid der Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$. (Siehe Maßanalyse.)

Benzoe, Benzoe harz (von verschiedenen Arten der Gattung *Styrax*), tritt in Tropfen aus, wenn die Rinde dieser Bäume verletzt wird. Die offizielle Sorte ist die Siam-Benzoe. Diese enthält freie Benzoesäure, Vanillin und zwei Ester

der Benzoesäure mit Harzalkoholen: dem weißen Benzoeresinol, $C_{16}H_{26}O_2$, und dem braunen Siarresinotannol, $C_{12}H_{14}O_3$.

Succinum, Bernstein, ist das fossile Harz einer ausgestorbenen Coniferenart und wird namentlich in den Ostseeprovinzen gefunden. Schließt häufig kleine Tiere ein. Wird durch Reiben elektrisch. Löst sich in allen bekannten Lösungsmitteln nur teilweise. Verbrennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines angenehmen Geruches. Bei der Destillation liefert es große Mengen Bernsteinsäure (Unterschied vom Kopal), im Rückstand bleibt ein hartes Harz, Bernsteinkolophonium, welches zur Darstellung von Bernsteinlacken dient. Auch beim Kochen mit Kalilauge wird Bernsteinsäure erhalten (Unterschied vom Kopal). Es war schon im Altertum zu Schmuckgegenständen unter dem Namen Elektron ($\tau\omicron\ \eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\omicron\nu$) beliebt. Der Bernstein enthält 2 Proz. Borneolester der Succinoabietinsäure, 28 Proz. freie Succinoabietinsäure, $C_{80}H_{120}O_5$ (?) und 70 Proz. Bernsteinsäureester des Succinoresinols, $C_{12}H_{20}O$, eines Harzalkohols.

Mastix, das Harz verschiedener *Pistazienarten*, ist in Alkohol zum größten Teil löslich. Beim Kauen zwischen den Zähnen erweicht es. Bestandteile: ein indifferentes Resen, Masticin, $C_{40}H_{64}O$, und Masticinsäure, $C_{40}H_{64}O_4$, daneben Pinen, $C_{10}H_{16}$.

Sundarac (von *Callitris quadrivalvis*), dem Mastix sehr ähnlich. Ist in heißem, wasserfreiem Alkohol ganz löslich. Wird beim Kauen nicht weich. Bestandteile: der größere Teil besteht aus Sandaracolsäure, $C_{45}H_{66}O_7$, der kleinere aus Callitrolsäure, $C_{65}H_{84}O_8$.

Olibanum (von *Boswellia papyrifera*), ist in Alkohol größtenteils löslich. Enthält eine Boswelliasäure genannte Harzsäure, $C_{32}H_{52}O_4$, zum Teil auch als Ester. Ferner indifferentes Olibanoresen, $(C_{14}H_{22}O)_n$, Arabinsäure, $C_6H_{10}O_5$, Bitterstoff. Der Geruch wird durch ätherisches Öl bedingt, welches Pinen, Dipenten, Phellandren enthält. Das Olibanum erweicht beim Kauen.

Resina Jalapae wird durch Extraktion der zerkleinerten Jalapenknollen mit Alkohol gewonnen und ist ein Gemenge mehrerer Körper. Der Hauptbestandteil ist das Glycosid Convolvulin oder Rhodeoretin, $C_{31}H_{50}O_{16}$ oder $C_{61}H_{108}O_{27}$ (?).

Resina Draconis, Drachenblut, wird von den Früchten von *Calamus Draco* abgesondert. Es ist in Alkohol und in Äther löslich. Ebenso löst es sich in ätzenden Alkalien; Säuren fällen das Harz aus seiner alkalischen Lösung wieder aus. Bestandteile: zwei indifferente Harze: Drakoalban, $C_{20}H_{40}O_4$, und Drakoresen, $C_{20}H_{44}O_2$. Der Hauptbestandteil ist ein rotes Harz, welches aus mehreren Estern des Drakoresinotannols, $C_8H_2O.OH$, besteht.

Resina Guajaci (von *Guajacum officinale*) ist ein sehr oxydationsfähiges Harz. Oxydierende Mittel, wie Chromsäure, Eisenchlorid, Ozon, färben es blau. Enthält Guajakharzsäure, $C_{20}H_{24}O_4$, und Guajaconsäure, $C_{20}H_{24}O_5$, letztere wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt. Durch trockene Destillation des Harzes entsteht Guajacol, $C_8H_4(OCH_3)OH$.

Gummiharze.

Die unter dem Namen der Gummiharze bekannten Körper enthalten neben sauren Verbindungen (Harze) noch ätherische Öle, Proteinstoffe, Gummi und undefinierbare Farbstoffe.

Ammoniacum (von *Dorema Ammoniacum*) besteht etwa aus gleichen Teilen Harz und Gummi. Das Harz ist der Salicylsäureester eines Harzalkohols (Resinotannols), $C_{18}H_{29}O_2(OH)$, das Gummi gleicht dem arabischen Gummi. Außerdem sind 0,2 bis 0,4 Proz. ätherisches Öl zugegen.

Galbanum (von verschiedenen *Ferula*-Arten) enthält ätherisches Öl (ca. 10 Proz.), welches vorwiegend aus Kadinen, $C_{15}H_{24}$, neben Terpenen, $C_{10}H_{16}$, besteht, ferner Galbaresinotannol, $C_6H_{10}O$ und einen Äther des letzteren mit dem Umbelliferon, $C_9H_8O_3$, außerdem Gummi.

Asa foetida (von *Ferula Scorodosma*) ist in frischem Zustande weiß, färbt sich an der Luft bald rosarot. Enthält ein ätherlösliches Harz, welches der Ferulasäure-ester des Asaresinotannols, $C_{24}H_{33}O_4 \cdot OH$, ist, ferner Gummi, 6—7 Proz. eines schwefelhaltigen ätherischen Öles, dem der Stinkasant seinen Geruch verdankt, kleine Mengen freier Ferulasäure und Spuren Vanillin.

Gutti (von *Garcinia Morella*) gibt mit Wasser eine goldgelbe Emulsion; löst sich in Ammoniakflüssigkeit auf und fällt beim Neutralisieren der Lösung in gelben Floeken aus. Enthält Gambogiaharz (Gambogiasäure, $C_{20}H_{24}O_4$), Gummi und phenolartige Körper.

Myrrha (von *Balsamea Myrrha*) ist in Alkohol nur teilweise löslich. Bestandteile sind flüchtiges Öl, zwei Harzsäuren, indifferentes Harz, Gummi, $C_6H_{10}O_5$, und Unreinigkeiten.

Kautschuk und Guttapercha.

Kautschuk, Kautschuk, ist ein Bestandteil des Milchsaftees vieler Pflanzen. Namentlich liefern verschiedene Arten der Euphorbiaceen diesen wertvollen Stoff. Der an der Luft oder durch künstliche Trocknung erhärtete Milchsaff gelangt als Rohkautschuk in den Handel und ist von bräunlicher Farbe. In reinem Zustande ist er weiß. Alkohol und Äther lösen nur Spuren, am besten löst er sich in Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Er enthält keinen Sauerstoff. — Beim Erwärmen nimmt er Schwefel auf (Vulkanisieren) und wird dann widerstandsfähiger und fester. Kautschuk mit etwa 60 Proz. Schwefelgehalt ist hart wie Horn und heißt Hartgummi oder Ebonit. Hart gewordene Kautschukgegenstände können in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre erweicht werden. Bei der trockenen Destillation von Kautschuk bilden sich mehrere Kohlenwasserstoffe, Kautschin, Heven, beide $(C_{10}H_{16})_n$ und Isopren, C_5H_8 .

Guttapercha ist der eingetrocknete Milchsaff von *Isonandra Gutta*. In rohem Zustande ist sie eine zähe braune Masse. Durch Auflösen in Benzin, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff wird sie gereinigt und ist dann weiß. Sie ist sauerstoffhaltig. In der Wärme erweicht sie und kann dann in Formen gepreßt, auch in Platten gewalzt werden. Sie besteht aus den amorphen Kohlenwasserstoffen Gutta (weiß), $(C_{10}H_{16})_n$, und Fluavil (gelb), $(C_{10}H_{16})_n$. Daneben enthält sie das indifferente sauerstoffhaltige Alban, $C_{40}H_{64}O_2$. — Eine Auflösung von Guttapercha in Chloroform heißt *Traumaticin*.

Balsame.

Sie bilden den Übergang von den ätherischen Ölen zu den Harzen und sind Auflösungen von Harzen in ätherischen Ölen.

Balsamum Copaivae, Copaivabalsam (von verschiedenen *Copaifera*-Arten), gibt bei der Destillation mit Wasser Terpene; im Rückstande hinterbleibt Copaivasäure. — In dünnen Schichten ausgebreitet, trocknet der Balsam zu einem glänzenden Lack ein und dient daher zur Darstellung feinerer Lacke (s. Maßanalyse).

Balsamum Peruvianum, Perubalsam (von *Toluijera Pereira*), enthält als Hauptbestandteil Cinnamin (Benzoessäurebenzylester, $C_6H_5COOC_7H_7$, und Zimtsäurebenzylester, $C_6H_5-CH=CH-COOC_7H_7$), ferner Harz, welches ein Ester des Peruresinotannols, $C_{18}H_{20}O_5$, mit Zimtsäure und Benzoessäure ist, freie Zimtsäure, kleine Mengen Vanillin und andere Stoffe. Er löst sich in Alkohol fast vollkommen auf (s. Maßanalyse).

Balsamum toluatanum, Tolubalsam (von *Myroxylon toluifera*), ist nur in frischem Zustande ein eigentlicher Balsam, der zu einem spröden Harz eintrocknet. Der Tolubalsam enthält freie Benzoessäure, ferner Benzoessäure-Benzylester und Zimtsäurebenzylester, sowie etwas Vanillin. Die Hauptmasse (70—80 Proz.) bildet ein Harz, dessen Zusammensetzung noch nicht völlig aufgeklärt ist (s. Maßanalyse.)

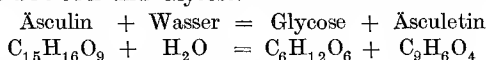
Syrax, Storax (von *Liquidambar orientale*), ist in Alkohol nur teilweise löslich. Zum pharmazeutischen Gebrauche soll die Handelsware gereinigt werden. Sie wird

in Weingeist gelöst und die filtrierte Lösung eingedampft. Bestandteile sind: freie Zimtsäure, Zimtalkohol, Styracine (= Zimtsäure-Zimtester), ferner Styrol und Storesinol, $C_{16}H_{26}O_2$.

Glycoside (Glucoside).

Unter Glycosiden (Glucosiden) verstehen wir eine Anzahl von im Pflanzenreich weit verbreiteten Substanzen, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Ätzalkalien, auch durch Einwirkung gewisser Fermente (z. B. Emulsin, Myrosin) in Glycose (Traubenzucker) und andere Substanzen zerfallen. Man kann sie daher als ätherartige Verbindungen auffassen, welche aus Glycose und jenen „anderen Substanzen“ durch Wasserabspaltung entstanden sind. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie bei der Einwirkung von Fermenten nehmen sie wieder Wasser auf (sie werden hydrolysiert) und zerfallen in ihre Komponenten. Sie sind in sehr vielen Pflanzen und in allen Pflanzenorganen, in Blättern, Rinden, Wurzeln, Früchten, gefunden worden. Zu ihrer Gewinnung extrahiert man die Pflanzen mit Wasser, fällt aus der Lösung durch neutrales Bleiacetat die Gerbstoffe und andere Substanzen. Aus der filtrierten Lösung werden dann durch basisches Bleiacetat die Glycoside als unlösliche Bleiverbindungen gefällt, welche man durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

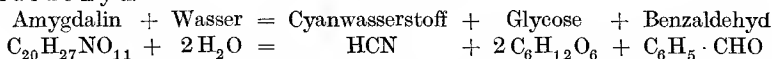
Äsculin, $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$, kommt namentlich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* vor. Es ist von bitterem Geschmack und in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung zeigt schön blaue Fluoreszenz. Es zerfällt in Äsculetin und Glycose.



Isomer mit Äsculin ist Daphnin (in der Rinde von *Daphne alpina*), welches in Daphnetin und Glycose gespalten wird.

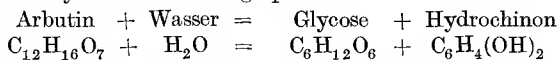
Methyläsculetin, $C_9H_8(CH_3O)_4$, ist die sogenannte Chrysotropasäure, d. i. der Schillerstoff der Belladonna, und identisch mit dem Scopoletin.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$, findet sich in den bitteren Mandeln, in den Kernen unseres Steinobstes (z. B. Kirschen, Pflaumen, Aprikosen, Pfirsiche), ferner in den Blättern und Früchten des Kirschlorbeers u. a. m. Man gewinnt es durch Ausziehen entölter bitterer Mandeln mit siedendem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung durch Äther als ein weißes Kristallpulver, das leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch Säuren, Alkalien, Fermente wird es gespalten in Blausäure, Glycose und Benzaldehyd.



Das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin verliert in der Siedehitze seine fermentativen Eigenschaften; es muß das Mandelpulver daher, um die Spaltung zu vollenden, stets genügend lange Zeit mit kaltem Wasser mazeriert werden.

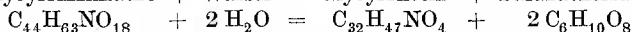
Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, in den Blättern von *Arbutus Uva ursi* enthalten, wird in Glycose und Hydrochinon gespalten.



Glycyrrhizin, $C_{44}H_{63}NO_{18}$, ist in der Süßholzwurzel teils frei, teils an Calcium und Ammoniak gebunden vorhanden und wird als das Ammoniaksalz der Glycyrrhizinsäure aufgefaßt. Man erhält diese durch Ausfällen des ammoniakalischen Auszuges der Süßholzwurzel mit verdünnter Schwefelsäure. Sie ist ein braunes, süßschmeckendes

Pulver, das in kaltem Wasser, in Alkohol und in wäßrigem Ammoniak löslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Glycyrrhetin und eine Parazuckersäure genannte Säure.

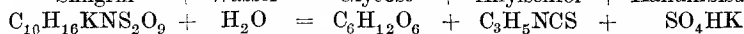
Glycyrrhizinsäure + Wasser = Glycyrrhetin + Parazuckersäure



Indican, $C_{14}H_{17}NO_6$, ist in allen Indigo liefernden Pflanzen enthalten. Bei der Spaltung liefert es neben Zucker verschiedene Körper, von denen der wichtigste das Indigoweiß ist, welches an der Luft bald in Indigoblau übergeht.

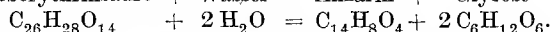
Myronsäure, $C_{10}H_{17}NS_2O_9 + H_2O$, ist als Kaliumsalz (= Sinigrin) in den Samen des schwarzen Senfes enthalten. Es zerfällt in Glycose, Allylsenföf und primäres Kaliumsulfat entweder bei der Einwirkung verdünnter Säuren oder des in den Senfsamen enthaltenen Fermentes „Myrosin“.

Sinigrin + Wasser = Glycose + Allylsenföf + Kaliumbisulfat



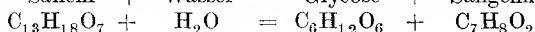
Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, ist in der Krappwurzel enthalten und zerfällt bei der Spaltung in Glycose und Alizarin.

Ruberythrinsäure + Wasser = Alizarin + Glycose



Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, kommt in der Rinde vieler Weiden- und Pappelarten vor. Zerfällt bei der Spaltung in Glycose und Saligenin. $C_7H_8O_2$ (Salicylalkohol).

Salicin + Wasser = Glycose + Saligenin



Zu den Glycosiden gehören auch die wirksamen Bestandteile der Digitalisblätter, Digitalin, Digitoxin und Digitonin, sowie die wirksamen Stoffe der Strophantussamen, Strophantin und Pseudostrophantin. Über die chemische Zusammensetzung dieser Körper ist erst sehr wenig bekannt.

Auch die als Saponin bezeichneten Stoffe aus verschiedenen Pflanzen, besonders aus der Seifenwurzel von *Saponaria officinalis*, gehören zu den Glycosiden, ebenso auch wahrscheinlich die meisten Gerbstoffe.

Bitterstoffe.

Unter diesem Namen werden einige dem Tier- und Pflanzenreiche entstammende Substanzen zusammengefaßt, welche zum Teil ihrer medizinischen Verwendung wegen wichtig sind, von denen in chemischer Hinsicht aber wenig mehr als ihre empirischen Formeln bekannt ist.

Aloin, Alocbitter, ist in den Aloe-Arten enthalten und kann aus denselben durch Ausziehen mit Wasser oder mit Alkohol gewonnen werden. Die verschiedenen Alesorten liefern Aloine von verschiedener Zusammensetzung, z. B. Barbaloin, $C_{16}H_{16}O_7 + 3 H_2O$, Sokaloin, $C_{34}H_{38}O_{15} + 5 H_2O$, Nataloin, $C_{36}H_{40}O_{15}$. Die Aloine bilden gelbe Kristalle von sehr bitterem Geschmack.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, wird durch Extraktion von Spanischen Fliegen mit Äther oder Chloroform erhalten; es kristallisiert in feinen weißen Blättchen und ist in heißem Alkohol und in Äther ziemlich löslich. Auf die Haut gebracht zeigt es stark blasenziehende Eigenschaften. Mit ätzenden Alkalien gibt es lösliche Salze; aus den Lösungen wird durch stärkere Säuren wieder Cantharidin gefällt. Das Kaliumsalz, $C_{10}H_{14}K_2O_6 + 2 H_2O$, wurde subkutan gegen Tuberkulose angewandt.

Pikrotoxin wird durch Auskochen der Kokkelskörner (von *Menispermum Cocculus*) mit Alkohol erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln, schmeckt intensiv bitter und besitzt stark giftige Eigenschaften.

Das Pikrotoxin gilt nicht mehr als ein einheitlicher Körper, sondern als ein Gemisch etwa gleicher Teile *Pikrotoxinin*, $C_{15}H_{16}O_6$ und *Pikrotoxin*, $C_{15}H_{18}O_7$. In diese beiden Verbindungen kann es schon durch Auskochen mit Benzol zerlegt werden.

Quassiin, $C_{32}H_{42}O_{10}$, im Quassiaholz enthalten, bildet feine, perlmutterglänzende, bei 210° schmelzende Nadeln, schwerlöslich in Wasser, sehr intensiv bitter schmeckend. Es ist fraglich, ob das Quassiin eine einheitliche Substanz ist.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, ist ein inneres Anhydrid (Lakton) der Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$.

Es bildet den wirksamen Bestandteil der Zitwerblüten, *Flores Cinae* (Blütenkörbchen von *Artemisia Cina*). Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Zitwerblüten mit Kalkmilch gekocht, — aus dem Filtrat wird das Santonin durch Salzsäure gefällt und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Das Santonin bildet weiße, perlmutterartig glänzende Kristalle, die unter dem Einfluß des Lichtes sich gelb färben (*Photosantonin*). Schmelzpunkt 170° . 1 T. löst sich in etwa 5000 T. kaltem oder in 250 T. siedendem Wasser, ferner in 44 T. Weingeist oder 4 T. Chloroform.

Prüfung. Schüttelt man 0,01 g Santonin mit einer erkalteten Mischung aus 1 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Wasser, so soll eine Färbung nicht entstehen, aber beim Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung zu der fast zum Sieden erhitzten Flüssigkeit soll diese schön violett werden (*Identität*). — Mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure durchfeuchtet erleidet es nicht sofort eine Färbung (Unterschied von anderen organischen Verbindungen, mit welchen es verwechselt werden könnte). — Wird 1 T. Santonin mit 100 T. Wasser und 5 T. verdünnter Schwefelsäure aufgekocht, so darf nach vollkommener Abkühlung das Filtrat nicht bitter schmecken, auch auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag geben. (Ein solcher könnte von chromsaurem *Strychnin* herrühren; Verwechslungen von Santonin mit *Strychnin*, welche die traurigsten Folgen hatten, sind wiederholt vorgekommen.)

In chemischer Beziehung zeigt das Santonin die Eigenschaften eines Säureanhydrides, es löst sich in Alkalien auf und wird durch Säuren aus seinen Salzlösungen wieder abgeschieden. Der Genuß starker Dosen von Santonin hat Störung des Sehvermögens zur Folge (es tritt *Chromatopsie*, d. i. Gelb- und Grünsehen, ein). Der Urin nimmt intensive Gelbfärbung an.

Natürliche Farbstoffe.

Die wichtigsten von Pflanzen erzeugten Farbstoffe, der Indigo und das Alizarin, sind chemisch so vollkommen erforscht, daß sie in das System der organischen Chemie eingereiht werden konnten. Einige weitere, deren Konstitution noch unbekannt ist, sollen kurz besprochen werden.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6 + 3 H_2O$, ist im Campecheholz (von *Haematoxylon campechianum*) enthalten. Es bildet gelbliche Kristalle, deren Lösung in Kalilauge oder Natronlauge an der Luft blaviolett gefärbt wird. Mit Eisen- und Chromsalzen gibt es blauschwarze Farblacke, die in der Blauholzfärberei direkt auf der zu färbenden Faser erzeugt werden. Es dient als Indikator bei der maßanalytischen Bestimmung von Alkaloiden.

Curcumin, $C_{21}H_{20}O_6$, ist der Farbstoff der Curcumawurzel. Es bildet orangegelbe, bei 183° schmelzende Kristalle. Mit alkoholischer Curcuminlösung getränktes und wieder getrocknetes Filtrierpapier dient zum Nachweis von Borsäure (s. S. 125).

Carmin oder Carminsäure ist der rote Farbstoff der Cochenille, *Coccus cacti*. Das Carmin bildet ein rotes Pulver, welches in Alkalien, auch in Ammoniak, leicht löslich ist, indem es damit Salze bildet.

Lackmus ist der blaue Farbstoff, der aus verschiedenen Flechten (*Rocella*- und *Lecanora*-Arten) durch Einwirkung von Ammoniak und Pottasche gewonnen wird. Alkalische Lösungen zeigen eine blaue, saure eine rote Farbe. Der Lackmus dient als Indikator in der Maßanalyse und zur Herstellung von Lackmuspapier.

Chlorophyll, Blattgrün, ist der grüne Farbstoff der Blätter und anderer grüner Pflanzenteile. Früher nur als amorphe Masse bekannt, ist es neuerdings auch in kristallinischem Zustande dargestellt worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß das Chlorophyll stets Magnesium enthält.

Eiweißstoffe.

Unter Eiweißstoffen oder Proteinsubstanzen verstehen wir eine Anzahl stickstoffhaltiger Körper, welche in allen Teilen des tierischen und pflanzlichen Organismus enthalten sind. Sie werden ausschließlich von Pflanzen gebildet und erfahren im tierischen Organismus nur gewisse Umwandlungen. Durch den Namen „Proteinsubstanzen“ wollte man ausdrücken, daß ein und derselbe Stoff in so mannigfaltigen Gestalten wie einst *Proteus* auftreten könne. Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist noch keineswegs aufgeklärt, ja es hat sogar von den bisher aufgestellten empirischen Formeln noch keine allgemeine Annahme gefunden. Dagegen liegen über ihre prozentische Zusammensetzung einigermaßen übereinstimmende Angaben vor. Die nachstehende Zusammenstellung gibt ein ungefähres Bild ihrer Zusammensetzung:

| | | | |
|-------------|------------|------------|------------|
| Kohlenstoff | 53,5 Proz. | Sauerstoff | 22,4 Proz. |
| Wasserstoff | 7,0 „ | Schwefel | 1,6 „ |
| Stickstoff | 15,5 „ | | |

Demnach also enthalten alle Eiweißsubstanzen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Die Eiweißstoffe scheinen sämtlich in zwei Modifikationen, einer löslichen und einer nicht löslichen, vorzukommen. In löslicher Form sind sie in den Pflanzen- und Tiersäften enthalten und können aus diesen durch Verdunsten unterhalb 50° gewonnen werden. Die löslichen Modifikationen gehen bisweilen freiwillig in die unlöslichen über, oder können durch Erhitzen, durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten in diese übergeführt werden. Dieser Vorgang wird Koagulieren genannt. Ihre wäßrige Lösung wird durch Alkohol, starke Mineralsäuren — mit Ausnahme von Ortho- und Pyrophosphorsäure —, durch Gerbsäure und viele Metallsalze gefällt (daher ist Eiweiß bei Vergiftungen mit Metallsalzen in der Regel ein vortreffliches Gegenmittel). In Alkalien, ebenso in konzentrierter Essigsäure lösen sich die Eiweißstoffe auf; durch konzentrierte Salpetersäure werden sie unter Bildung von Xanthoproteinsäure gelb gefärbt. Durch Pepsin, Pankreatin, Papain und ähnliche Fermente werden alle Eiweißstoffe in lösliche Peptone umgewandelt.

In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, faulen sie sehr leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und anderen gasförmigen Produkten.

Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren und Alkalien werden die Eiweißstoffe zerlegt, wobei zahlreiche, meist Stickstoff enthaltende, weniger kompliziert zusammengesetzte Verbindungen entstehen. Diese Spaltungsprodukte

der Eiweißstoffe gehören zu den Aminosäuren. Es entstehen z. B. Amidoessigsäure (Glycocoll), α -Amidocapronsäure (Leucin), α -Amidoglutarsäure (Glutamin), β -Phenyl- α -amidopropionsäure (Phenylalanin), β -p-Oxyphenyl- α -amidopropionsäure (Tyrosin) und zahlreiche andere. Man hat auch versucht, aus solchen Spaltungsprodukten Eiweißstoffe oder wenigstens den Eiweißstoffen ähnliche Verbindungen wieder aufzubauen.

Die ersten Stufen solcher Aufbauprodukte sind die von *E. Fischer* als *Polypeptide* bezeichneten Verbindungen. Diese Verbindungen, welche durch Kombination der verschiedensten Aminosäuren erhalten wurden, sind in manchen ihrer Reaktionen gewissen Eiweißstoffen nicht unähnlich. Ob der eingeschlagene Weg einmal zur wirklichen Synthese von wahren Eiweißstoffen und damit zur möglichen Ausschaltung des Pflanzenlebens aus der Ernährung von Tieren führen wird, ist noch sehr zweifelhaft. Praktische Bedeutung wird eine solche künstliche Darstellung von Eiweißstoffen natürlich nie erlangen können, da die Natur diese Stoffe durch die Tätigkeit der Pflanzen in mehr als ausreichender Menge jährlich neu hervorbringt. Theoretisch ist und bleibt natürlich das Problem der Synthese von Eiweißstoffen hochinteressant.

Da die chemische Natur der Eiweißstoffe noch so wenig aufgeklärt ist, kann die Einteilung in verschiedene Klassen auch nur nach bestimmten äußeren Merkmalen erfolgen. Die Einteilung erfolgt besonders auf Grund des Verhaltens der Eiweißstoffe gegen Wasser, Alkalien und Säuren und der Verschiedenheit des Gerinnens beim Erhitzen der Lösungen.

Man teilt die Eiweißstoffe z. B. ein in folgende neun Gruppen:

Albumine, Globuline, Kleberproteine, Acidalbumine oder Syntonine, Albuminate, koagulierte Eiweißstoffe, Fibrine, Propeptone oder Albumosen, Peptone.

Es sind aber auch noch andere Systeme der Einteilung gebräuchlich.

Albumine. Eigentliche Eiweißarten. Dieselben gerinnen beim Erhitzen auf 60—70°.

Eieralbumin ist neben Wasser, Fett, Traubenzucker und Salzen zu etwa 12 Proz. im Eiweiß der Vogeleier enthalten. Durch Eintrocknen bei nicht über 50° erhält man es in durchscheinenden gelblichen Massen, welche in Wasser aufquellen und schließlich in Lösung gehen, *Albumen ovi siccum*. Die Lösungen gerinnen beim Erhitzen auf 60—70°, Alkalien verhindern das Gerinnen, Säuren befördern es. Abgesehen von der Verwertung als Nahrungsmittel findet das Eiweiß auch technisch vielfach Verwendung. So z. B. in der Druckerei zum Fixieren der Farben, ferner als Klebmittel zum Vergolden des Holzes, endlich zum Klären trüber Flüssigkeiten.

Blutalbumin oder **Serumalbumin** ist in fast allen tierischen Flüssigkeiten enthalten und wird am vorteilhaftesten aus dem Blutserum gewonnen. Es ist dem vorigen sehr ähnlich und unterscheidet sich auch chemisch nur wenig von ihm. Technisch macht es Eieralbumin seiner größeren Billigkeit wegen erfolgreiche Konkurrenz.

Pflanzenalbumin ist in den meisten Pflanzensäften enthalten und koaguliert beim Aufkochen derselben. Es ist in der Regel die Ursache der schnellen Veränderungen von Pflanzensäften. In reinem Zustande wurde es noch nicht erhalten. —

Caseine oder Käsestoffe; sie gerinnen nicht beim bloßen Erhitzen, wohl aber bei Einwirkung von Säuren oder von Lab.

Cascin oder tierischer Käsestoff ist in der Milch aller Säugetiere enthalten. Die Lösungen desselben gerinnen nicht beim Erhitzen, doch bildet sich an der Oberfläche derselben eine unlösliche Haut (Milchhaut); durch Alkohol, Säuren (auch Kohlensäure) und Lab wird das Casein aus der Milch gefällt. In trockenem Zustande ist es eine spröde, gelbliche Masse, welche in Wasser unlöslich, in Lösungen phosphorsaurer, borsaurer, kohlensaurer und ätzender Alkalien aber löslich ist.

Milch ist eine Auflösung von Casein, Eiweiß, Milchzucker und anorganischen Salzen in Wasser, in welcher kleine Fetttropfen suspendiert sind. Kuhmilch besteht durchschnittlich aus etwa 4 Proz. Casein, 3,4 Proz. Butterfett, 4 Proz. Milchzucker, 0,6 Proz. Salzen und 88 Proz. Wasser. Durch Einwirkung von Säuren oder Lab wird das Casein unlöslich abgeschieden und reißt die Hauptmenge des Fettes mit sich. Die vom Käse (Casein + Fett) abkollierte Flüssigkeit — die Molken — ist im wesentlichen eine wäßrige Lösung der anorganischen Salze und des Milchzuckers. Derselbe Prozeß geht auch bei der freiwilligen Säuerung der Milch vor sich; in diesem Falle bewirkt die gebildete Milchsäure das Gerinnen des Caseins, die Molken enthalten dann aber keinen Milchzucker mehr, sondern Milchsäure.

Legumin oder **Pflanzenkäsestoff** ist namentlich in den Samen der Leguminosen enthalten und wird aus den wäßrigen Auszügen derselben durch Essigsäure gefällt. Es ist dem Casein sehr ähnlich und wird wie dieses durch Lab aus seinen Lösungen ausgeschieden.

Zu den **Kleberproteiden** gehört der aus unseren Getreidearten, besonders aus Weizen gewonnene **Kleber**, der auch als **Pflanzenfibrin** bezeichnet wird.

Eigentliches Fibrin oder **Faserstoff** ist das **Blutfibrin**.

Im Blut sind in gelöstem Zustande zwei Eiweißkörper enthalten, die man als **fibrinoplastische** und **fibrinogene** Substanz unterscheidet. Beide vereinigen sich beim Austritt des Blutes aus dem Organismus zu Fibrin. Man gewinnt Fibrin, indem man frisch gesammeltes Blut mit Ruten peitscht und das sich fadenartig abscheidende Fibrin mit Wasser bis zum Verschwinden der roten Farbe wäscht. Es ist eine grauweiße, in feuchtem Zustande zähe, in trockenem Zustande harte, spröde Masse. In Wasser ist es unlöslich. In Kochsalzlösung und in Salpeterlösung quillt es stark auf.

Pepton entsteht durch Einwirkung von **Pepsin** auf **Albumin** bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure. Pepton ist in Wasser löslich, es gerinnt nicht mehr beim Erhitzen.

Hornstoff, Keratin, steht den Eiweißsubstanzen sehr nahe und ist die Grundlage des Horngewebes (Klauen, Hufe, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle, Fischbein, Schildpatt etc.) der höheren Tiere. Seine Zusammensetzung ist annähernd die gleiche wie diejenige der Eiweißstoffe. Insbesondere enthält der Hornstoff auch Stickstoff und Schwefel.

Keratinum. Zur Darstellung werden geschabte Federspulen zunächst entfettet, dann mit Pepsin und Salzsäure behandelt, um alles darin Lösliche (Verdaubare) zu entfernen und hierauf in Eisessig oder Ammoniakflüssigkeit gelöst. Anwendung zu keratinisierten Pillen. Der Keratinüberzug wird nicht durch den sauren Magensaft, sondern erst durch den alkalischen Darmsaft gelöst.

Leimsubstanzen.

Verschiedene Teile des tierischen Körpers, z. B. die Sehnen des Fleisches, die Bänder der Knochen, die Knochenknorpel, die mittleren Partien der Haut (Felle) geben beim anhaltenden Kochen mit Wasser an dieses einen in

Wasser löslichen und beim Erkalten zu einer gallertigen Masse erstarrenden Körper, den **Leim**, ab. Von den ähnlich zusammengesetzten Eiweißstoffen unterscheidet sich derselbe durch seine Löslichkeit in heißem Wasser und dadurch, daß er von Säuren nicht gefällt wird. Über seine chemische Zusammensetzung ist nur so viel bekannt, daß er aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und geringen Mengen Schwefel besteht. Man unterscheidet im allgemeinen zwei Hauptarten, nämlich **Knochenleim** und **Knorpelleim**.

Knochenleim oder **Glutin**. Knochen werden durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff entfettet und hierauf mit Salzsäure behandelt. Hierbei wird die Knochenerde (kohlensaures und phosphorsaures Calcium) gelöst; dem Rückstand wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser der Leim entzogen. Die nach dem Erkalten der Leimlösung resultierende Gallerte wird in flache Stücke geschnitten, welche auf aus Bindfaden gefertigten Netzen getrocknet werden.

Besonders sorgfältig dargestellter Knochenleim kommt in farblosen, geruch- und geschmacklosen, durchsichtigen Tafeln unter dem Namen **Gelatine** in den Handel. Die besten Gelatinesorten, im Handel als **Grénétine** bezeichnet, werden aus Kalbsfüßen und den Häuten junger Tiere bereitet. Die technischen Leimsorten bekommen der Haltbarkeit wegen in der Regel Zusätze von Zinksulfat und Alaun.

Die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatinieren, verliert der Leim durch einen Zusatz von Salpetersäure oder Essigsäure. So behandelte Leimlösungen kommen als **flüssiger Leim** im Handel vor. Der Knochenleim geht mit Gerbsäure und mit Quecksilberchlorid unlösliche Verbindungen ein, durch Alaun und Bleizucker wird er nicht gefällt.

Knorpelleim oder **Chondrin** wird aus den verschiedenen Knorpelteilen durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Technisch steht er dem Knochenleim gleich. Er unterscheidet sich von diesem aber dadurch, daß seine wäßrige Lösung durch Alaun und Bleizucker, nicht aber durch Quecksilberchlorid gefällt wird.

Fermente (Enzyme).

Eine Anzahl von Stoffen, die von Pflanzen oder Tieren erzeugt werden, haben die Eigenschaft, manche kompliziert zusammengesetzte Verbindungen in einfachere zu zerlegen. Solche Stoffe bezeichnen wir als **Fermente** oder **Enzyme**. Wie weit die Fermente bei den durch sie bewirkten chemischen Umsetzungen selbst verändert werden, ist noch nicht aufgeklärt. Anscheinend erleiden sie kaum eine Veränderung, da eine verhältnismäßig kleine Menge eines Fermentes große Mengen einer zerlegbaren Verbindung zerlegen kann.

Verbindungen, welche durch Fermente zerlegt werden können, sind einmal die **Glycoside** (s. S. 512), dann aber vor allem **Kohlenhydrate**, **Fette** und **Eiweißstoffe**, also Substanzen, die zur Ernährung notwendig sind, und deshalb spielen die Fermente im Haushalte der Natur eine sehr wichtige Rolle.

Ihren Zusammenhang mit dem Lebensprozeß der Pflanzen und Tiere bekunden die Fermente auch dadurch, daß sie durch höhere Temperaturen, meist schon bei 60—70° ihre Wirkung verlieren, gewissermaßen also abgetötet werden.

Diastase, Amylase, ist das in keimender Gerste enthaltene Enzym, welches Stärke in Dextrin und Maltose überführt. Das Optimum der Wirkung liegt bei 70°. Zur Darstellung bereitet man zunächst einen Malzauszug mit Wasser von 30° und vermischt denselben nach dem Filtrieren mit dem doppelten Volumen Alkohol. Der sich ausscheidende Niederschlag ist Rohdiastase. Diese kann durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Füllen mit Alkohol gereinigt und schließlich bei 40° getrocknet werden. Sie findet therapeutische Anwendung im „Malzextrakt mit Diastase“.

Ptyalin (Speicheldiastase) ist das im Speichel enthaltene Enzym, welches Stärke in Dextrin und Maltose überführt. Erwärmt man Stärkekleister mit Speichel auf etwa 40°, so läßt sich nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit mit Hilfe *Fehlingscher* Lösung die entstandene Maltose nachweisen.

Maltase (Glucase) ist ein in der Bierhefe enthaltenes Enzym, welches Maltose in Dextrose überführt.

Zymase (nach *Buchner*) ist das in der Hefe enthaltene Enzym, welches Dextrose in Alkohol und Kohlensäure spaltet, also der Träger der alkoholischen Gärung. Zur Darstellung wird Bierhefe unter Zusatz von Quarzpulver (Sand) mittels besonderer Maschinen sehr fein gemahlen. Der erhaltene Brei wird mittels hydraulischer Pressen ausgepreßt. Der so erhaltene Preßsaft enthält die *Zymase*. Um Hefezellen zu entfernen, wird dieser Preßsaft durch Chamberlandfilter filtriert und hierdurch keimfrei gemacht. Wird dieser Saft zu Traubenzuckerlösung zugesetzt, so tritt alsbald alkoholische Gärung ein.

Lipase ist das im Pankreassaft enthaltene Enzym, welches die Fähigkeit hat, Fette und Öle in Fettsäuren und Glycerin zu spalten. Ein ähnliches Ferment enthalten auch die *Ricinussamen*. Um eine Lösung einer solchen Lipase zu erhalten, zieht man gekeimte Ricinussamen mit 5prozentiger Kochsalzlösung aus. Eine ähnliche Lipase findet sich auch im Pinselschimmel (*Penicillium glaucum*).

Pepsin ist ein im Magensaft der Warmblüter enthaltenes und von den Labdrüsen abgesondertes Ferment. Die Darstellung geschieht fabrikmäßig nach verschiedenen Verfahren; als beste Sorte gilt die vom Schwein und Kalb gewonnene. Der Magensaft wird mechanisch durch Abkratzen der Magenwandung gesammelt und dann verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen. Die medizinische Verwendung des Pepsins beruht darauf, daß es Eiweißstoffe in lösliche Peptone umzuwandeln (zu verdauen) vermag. Doch geschieht dies nur bei Anwesenheit von freier *Säure*, am besten Salzsäure; in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit wirkt es nicht verdauend. In den Handel gelangt das Pepsin meist mit Dextrin, Milchzucker u. a. Stoffen vermischt. Als 100prozentig bezeichnet man ein Pepsin, welches unter Beihilfe von Salzsäure im stande ist, das 100fache seines Gewichtes an gekochtem Eiweiß aufzulösen.

Prüfung. Es sei ein feines, fast weißes und fast geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser nicht klar löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung klarer. — Von einem Ei, welches 10 Minuten in kochendem Wasser gelegen hat, wird das erhaltene Eiweiß durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerkleinerten Eiweißes werden mit 100 ccm Wasser von 50° und 10 Tropfen Salzsäure gemischt und hierauf 0,1 g Pepsin zugefügt. Wird das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln 1 Stunde bei 45° stehen gelassen, so muß das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen gelöst sein. Da hier 1 g Pepsin = 100 g Eiweiß lösen soll, so ist ein sogenanntes 100prozentiges Pepsin verlangt.

Pankreatin wird aus dem Inhalt der Bauchspeicheldrüse (Pankreasdrüse) gewonnen und kommt in fester und flüssiger Form in den Handel. Es hat die Fähigkeit, in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit Eiweißkörper zu lösen (peptonisieren), ferner soll es Stärke in Zucker umwandeln und Fette zerlegen. Das im Pankreatin enthaltene eiweißverdauende Ferment führt in reinerem Zustande den Namen *Trypsin*.

Lab, Labferment, Chymosin, wird von der Schleimhaut des Magens der Säugetiere, besonders junger Tiere ausgeschieden. Das Ferment ist enthalten in der sogenannten Labessenz, die aus den Magen junger Kälber durch Ausziehen mit Kochsalzlösung hergestellt wird. Das Labferment hat die Eigenschaft, das Casein in der Milch zum Gerinnen zu bringen und wird bei der Herstellung von Käse benützt. Eine ähnliche Wirkung übt auch der Saft des Labkrautes (*Galium*-Arten) aus.

Papain ist im Saft von *Carica Papaya* (Cucurbitaceen) enthalten. Zur Darstellung wird der frische kolierter Saft im Vakuum eingengt und mit Alkohol gemischt. Der entstehende Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällern mit Alkohol gereinigt und bei niedriger Temperatur getrocknet. Es ist ein amorphes weißes Pulver, welches die Fähigkeit hat, Eiweiß in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit zu lösen (verdauen, peptonisieren). Die Anwendung dieser Substanz zu Pinselungen bei Diphtherie bezweckt die Lösung der Beläge. Die wäßrige Lösung des Papains ist leicht zersetzlich.

Emulsin, in den Samen der Mandeln enthalten, hat die Fähigkeit, das Amygdalin in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zu spalten. Durch Erhitzen über 70° verliert es seine Wirkung.

Myrosin, im Samen des schwarzen Senfes enthalten, spaltet das myronsaure Kalium in Glycose, Allylsenföhl und saures Kaliumsulfat.

Auf die Bildung und Wirkung von Fermenten sind wahrscheinlich auch die durch Spaltpilze hervorgerufenen Gärungserscheinungen (Milchsäure-, Buttersäure-Gärung etc.) zurückzuführen.

Qualitative Analyse.

Die chemische Analyse ist ein besonderer Zweig der angewandten Chemie. Ihr Ziel ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper und die Ermittlung der einfacheren Bestandteile derselben. Wird bei der Analyse nur auf die Art der Bestandteile Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative; geschieht jedoch die Ermittlung der Bestandteile eines Stoffes zugleich auch mit Rücksicht auf deren Vorhandensein nach Maß oder Gewicht, so ist die Analyse eine quantitative. Vorläufig soll in den Kreis unserer Betrachtung nur die qualitative Analyse gezogen werden.

Die Ausführung der qualitativen Analyse geschieht im allgemeinen in der Weise, daß man den zu untersuchenden Körper mit in ihrer Wirkung bekannten Stoffen, den Reagentien, zusammenbringt und aus den dabei auftretenden, deutlich wahrnehmbaren Veränderungen (Reaktionen) auf das Vorhandensein, oder aus dem Ausbleiben solcher Veränderungen auf die Abwesenheit bestimmter Körper oder Körperklassen schließt. — Es ist nach dem Gesagten ganz selbstverständlich, daß Analysen nur dann mit Erfolg werden ausgeführt werden können, wenn sich der Untersuchende eine genaue Kenntnis der Reagentien nach ihren Eigenschaften und ihren Wirkungen verschafft hat. Hierzu genügt nicht etwa eine bloße theoretische Kenntnis der einschlägigen Reaktionen, es ist vielmehr unbedingt erforderlich, daß der Analysierende sämtliche Reaktionen vorher selbst angestellt hat. Nicht in allen Fällen nämlich tritt eine Reaktion, welche für einen Körper angegeben ist, mit unfehlbarer Sicherheit ein; sehr oft ist es nötig, eine ganze Reihe von Vorbedingungen zu schaffen, durch welche erst der Eintritt der Reaktion ermöglicht ist. Diese genaue Kenntnis der näheren Umstände, unter welchen eine Reaktion stattfindet, läßt sich nur durch Übung erreichen. Die wichtigsten Reaktionen der einzelnen Elemente und Verbindungen sind deshalb in den beiden vorhergehenden Kapiteln bei der Besprechung die einzelnen Elemente und Verbindungen angeführt.

Es ist sehr notwendig, diese Reaktionen wiederholt anzustellen, ihre Bedingungen zu ermitteln und die gemachten Erfahrungen im Gedächtnis festzuhalten. Einige Beispiele werden das oben Gesagte zweckmäßig erläutern. — Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Antimonlösungen rotes Schwefelantimon; es ist jedoch damit nicht gesagt, daß beim Ausbleiben dieses Niederschlages die Abwesenheit von Antimonverbindungen bewiesen wäre. Der geübte Chemiker weiß, daß das Schwefelantimon in starker Salzsäure

löslich ist, daß also bei Anwesenheit von viel Salzsäure ein solcher Niederschlag überhaupt nicht entstehen kann. Er wird daher bei Untersuchung stark saurer Flüssigkeiten auf Antimonverbindungen die Hauptmenge der Säure vorher entweder durch Verdampfen verjagen, oder durch Neutralisieren mit Alkali unschädlich machen. — Kalium- oder Natriumhydroxyd fallen aus Zinksalzlösungen weißes Zinkhydroxyd, $\text{Zn}(\text{OH})_2$; da sich jedoch dieser Niederschlag in einem Überschuß des Kalium- oder Natriumhydroxydes auflöst, so könnte trotz Anwesenheit einer Zinkverbindung die Flüssigkeit klar bleiben, wenn man auf einmal eine bedeutende Menge dieser Alkalien zusetzte. Der Analytiker muß sich daher bewußt sein, daß er in diesem Falle das Reagens mit Vorsicht zuzusetzen hat. — Weinsäure gibt mit Kaliumsalzen einen weißen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat. Indessen ist zur Bildung dieser Verbindung das Vorhandensein eines Überschusses von Weinsäure erforderlich, da das neutrale Kaliumtartrat zu den leicht löslichen Substanzen gehört. Ähnliche Verhältnisse lassen sich fast bei allen Reaktionen beobachten.

Bei einer Analyse kann es sich entweder bloß darum handeln, die Anwesenheit oder Abwesenheit eines bestimmten Körpers zu erweisen, oder aber festzustellen, welche Zusammensetzung eine beliebige Substanz hat. Der erstere, einfachere Fall wird sich meist erledigen lassen, indem man die für den betreffenden Körper angegebenen Reaktionen anstellt. Ist beispielsweise festzustellen, ob Natriumsulfat Chloride enthält, so wird ein auf Zusatz von Silbernitrat entstehender weißer, in Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniak aber löslicher Niederschlag uns in einfachster Weise darüber Aufschluß geben. Viel verwickelter gestaltet sich die Sache aber, wenn man eine Substanz von unbekannter Zusammensetzung auf ihre einzelnen Bestandteile zu prüfen hat. Es würde außerordentlich mühevoll sein, Reaktionen auf alle möglichen Bestandteile anzustellen, auch würde dies Verfahren selten zum Ziele führen, da in vielen Fällen eine Reaktion die andere verdeckt. Unter diesen Umständen läßt sich das gesteckte Ziel nur durch eine auf wissenschaftlicher Grundlage gegründete, streng geregelte Untersuchung erreichen, welche es sich zur Aufgabe macht, sämtliche Bestandteile eines Körpers mit unzweideutiger Gewißheit zu ermitteln und dabei keinen zu übersehen. Wäre der Anfänger einer solchen Aufgabe gegenüber sich selbst überlassen, so würde er sehr bald zu der Erkenntnis kommen, daß diese eine ungemein schwierige und nur bei der genauesten Kenntnis der Eigenschaften der in Frage kommenden Elemente und ihrer Verbindungen zu lösen ist. Durch die Arbeit eines Jahrhunderts ist sie jedoch wesentlich erleichtert worden, indem Forschung und Praxis ihre Erfahrungen zu Wegweisern vereinigt haben, an deren Hand sich das Ziel verhältnismäßig leicht erreichen läßt. Ein solcher Wegweiser wird ein „Gang für die chemische Analyse“ genannt. Der Gang ist nicht etwa ein Verfahren, das unter allen Umständen eingehalten werden muß, es ergibt sich das schon

daraus, daß es verschiedene Gänge gibt, es ist nur eine Anleitung, wie man eine Analyse erfahrungsmäßig praktisch ausführt. Der Geübte wird sehr bald erkennen, daß es oft nicht nachteilig, in vielen Fällen sogar zweckmäßig ist, eine planmäßige Änderung sich zu gestatten, für den Anfänger aber wird ein bestimmter Gang stets eine sichere Stütze sein

Die zielbewußte Untersuchung eines Stoffes wird im allgemeinen in zweierlei Weise, nämlich auf trockenem und auf nassem Wege vorgenommen. Die erstere, auf trockenem Wege vorgenommene Untersuchung wird, weil sie der Untersuchung auf nassem Wege meist vorausgeht, wohl auch als *Vorprüfung* bezeichnet. Die Vorprüfungen sind ein notwendiger Teil einer Untersuchung; in richtiger Weise angestellt, geben sie stets wichtige Fingerzeige und sind geradezu als Ergänzung der Analyse auf nassem Wege anzusehen. Manche Elemente, z. B. Kobalt, Mangan, Chrom werden durch die Vorprüfung mit unzweifelhafter Sicherheit festgestellt.

I. Vorprüfungen.

Ist der Untersuchungsgegenstand eine trockene Substanz, so kann diese ohne weiteres zur Anstellung der Vorprüfung benützt werden. Lösungen werden auf dem Wasserbade oder Luftbade zur Trockne gedampft; die Vorprüfungen werden dann mit dem trockenen Rückstand angestellt.

a) Flammenfärbungen.

Viele Körper, in eine nicht leuchtende Flamme (*Bunsenscher* Gasbrenner oder *Spiritusflamme*) gebracht, erteilen dieser eine auffällige Färbung. Zur Anstellung dieser Versuche eignen sich am besten die Chloride der betreffenden Elemente, weil sie die flüchtigsten Verbindungen derselben sind. Zur Ausführung befeuchtet man einen gut ausgeglühten, nicht zu starken Platindraht, der an seinem oberen Teile ösenförmig gebogen ist, mit konzentrierter Salzsäure und bringt in die Öse etwas von der zu untersuchenden Substanz. Man hält nun das Drahtende mit der Substanz in die Flamme und beobachtet eine etwa auftretende Färbung derselben. Bei Mischungen von verschiedenen Substanzen kann man gewisse Bestandteile bei einiger Übung, namentlich wenn ihre Chloride verschiedene Flüchtigkeit besitzen, nebeneinander erkennen. So ist z. B. die grüne Baryumflamme noch lange sichtbar, wenn die Chloride der übrigen Elemente schon längst verflüchtigt sind. Die gelbe Natriumflamme verdeckt oft andere Färbungen, z. B. die violette Kaliumflamme. In diesem Falle kann die letztere trotzdem erkannt werden, wenn man die Flamme durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma, welche das gelbe Natriumlicht zurückhalten, betrachtet.

Es färben die nicht leuchtende Flamme:

| Gelb | Rotgelb | Rot | Violett | Grün | Gelbgrün | Bläulich |
|----------|----------|------------------------|---------|------------------------|----------|-----------------------------|
| Natrium. | Calcium. | Strontium, Lithium. | Kalium. | Kupfer, Borsäure*). | Baryum. | Blei, Arsen, Antimon. |

*) Liegen Salze der Borsäure vor, so müssen diese zur Erreichung der grünen Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet werden.

Der Platindraht ist vor jedem Versuche gut auszuglühen und zweckmäßig in ein konzentrierte Salzsäure enthaltendes Reagierrohr getaucht aufzubewahren.

b) Verhalten der Metalloxyde gegen Phosphorsalz oder Borax.

Einige Metalloxyde erteilen Glasflüssen eine besondere Färbung. Derartige Glasflüsse stellt man her, indem man an die Öse eines nicht zu starken, glühenden Platindrahtes etwas Phosphorsalz oder Borax befestigt und das Anhaftende in der Flamme zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Bringt man nun von der zu untersuchenden Substanz etwas auf die farblose, durch Erwärmen erweichte Perle und setzt dieselbe nacheinander der Oxydations- oder Reduktionsflamme einer Gas- oder Spiritusflamme aus, so ergeben sich die in nachstehender Tabelle angeführten Färbungen der Perle. Diese Reaktionen beruhen darauf, daß das Phosphorsalz ($\text{PO}_3\text{HNaNH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) beim Erhitzen metaphosphorsaures Natrium (PO_3Na) liefert, welches sich mit gewissen Metalloxyden zu gefärbten Doppelverbindungen (der Orthophosphorsäure) vereinigt, z. B. $\text{PO}_3\text{Na} + \text{CuO} = \text{PO}_4\text{NaCu}$. Ähnlich wie Phosphorsalz verhält sich der Borax.

Am besten eignet sich zu diesen Versuchen die Gasflamme eines Bunsenschen Brenners. (Fig. 45.)

Das Brennerrohr trägt, um das Flackern der Flamme zu vermeiden, den Kamin d'd. Man reguliert den Luftzutritt in der Weise, daß die leuchtende Spitze aba entsteht. In einer solchen Flamme lassen sich nachstehende Hauptteile unterscheiden.

1. Der dunkle Kegel a'aaa', welcher das mit Luft gemengte, noch nicht brennende Leuchtgas enthält.

2. Der Flammenmantel a'ca'b, welcher aus dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase besteht, und an diesem die leuchtende Spitze aba.

In diesen Teilen der Flamme liegen folgende sechs Reaktionsräume:

1. Die Flammenbasis α , der kälteste Teil der Flamme, weil er der Abkühlung von allen Seiten, besonders auch durch den Brenner, am meisten ausgesetzt ist.

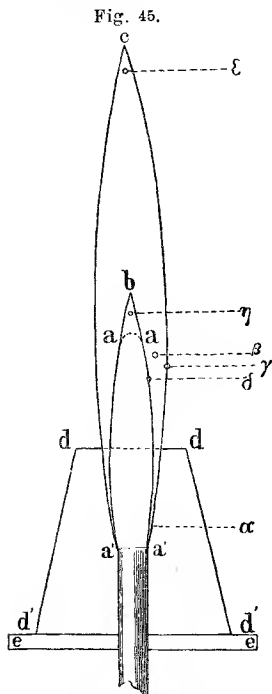
2. Der Schmelzraum β besitzt die höchste Temperatur, weil er gleichweit von den äußeren und inneren abkühlenden Schichten entfernt ist.

3. Der untere Oxydationsraum γ neben dem Schmelzraum am äußeren Saume der Flamme. Der Sauerstoff der Luft hat Zutritt zu diesem Teil der Flamme und wirkt oxydierend auf die dort befindlichen glühenden Körper.

4. Der obere Oxydationsraum ε wirkt aus gleichem Grunde oxydierend.

5. Der untere Reduktionsraum bei δ enthält die unvollständigen Verbrennungsprodukte des Leuchtgases; in diesen Teil der Flamme gebrachte Körper werden teils von diesen, teils vom Leuchtgas selbst reduziert.

6. Der obere Reduktionsraum η , die leuchtende Spitze, enthält glühende Kohlepartikelchen, welche die reduzierenden Wirkungen dieses Teiles der Flamme bedingen.



| Farbe der Perlen | Mit Phosphorsalz | | Mit Borax | |
|------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | in der Oxydations- flamme | in der Reduktions- flamme | in der Oxydations- flamme | in der Reduktions- flamme |
| Blau. | Kobalt, Kupfer (k.). | Kobalt. | Kobalt, Kupfer (k.). | Kobalt. |

| Farbe der Perlen | Mit Phosphorsalz | | Mit Borax | |
|-------------------------|--|---|---|---|
| | in der Oxydations- flamme | in der Reduktions- flamme | in der Oxydations- flamme | in der Reduktions- flamme |
| Grün. | Chrom (k.), Kupfer (h.). | Chrom (k.). | Chrom, Kupfer (h.). | Chrom, Eisen. |
| Violett. | Mangan. | | Mangan. | |
| Rot. | Eisen (h. st. g.), Nickel (h.). | Eisen (h.), Kupfer (k. st. g.). | Eisen (h.), Nickel. | Kupfer (k.). |
| Gelb. | Eisen (h.), Silber (h.), Nickel (k.). | Eisen (h.). | Eisen. | |
| Grau (trübe). | | Silber, Blei, Wismut, Antimon, Cadmium, Zink, Nickel. | | Silber, Blei, Wismut, Antimon, Cadmium, Zink, Nickel. |
| Farblos. | Alkalien, Erden, Quecksilber, Blei, Wismut, Antimon, Cadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure gibt Skelett. | Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure gibt Skelett. | Alkalien, Erden, Quecksilber, Silber, Blei, Wismut, Antimon, Cadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett. | Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett. |

k. = kalt, h. = heiß, st. g. = stark gesättigt.

Unter Vorhandensein eines Skelettes versteht man die Erscheinung, daß Teile der in der Perle eingeführten Substanz ungelöst in dieser umherschweben.

c) Erhitzen im Glühröhrchen.

Man bringt die Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen von schwer schmelzbarem Glase (Kaliglas) c d, dem Ansatz f g h, der bei h häufig eine Platinspitze trägt. Die Anwendung des Lötrohres beruht darauf, daß man mit seiner Hilfe die Flamme auf einen beliebigen Punkt hin wirken lassen kann; dabei hat man es in der Hand, die Flamme oxydierend oder reduzierend einwirken zu lassen, und zwar auf Phosphorsalzperlen, auf Substanzen auf Platinblech, am häufigsten jedoch auf Körper, denen ein Stück Holzkohle als Unterlage dient. Mit diesem Instrument bläst man nun gegen eine Flamme. Gasflammen läßt man am besten mit Hilfe eines Einsatzes aus einem schiefen Spalt a austreten. Will man reduzierend einwirken, so bläst man nur schwach.

1. **Es verkohlen:** Die meisten organischen Substanzen, meist unter Entwicklung brenzlich riechender Dämpfe.

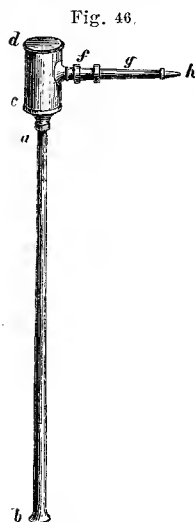
2. **Es schmelzen:** Die meisten Salze der Alkalien und viele Salze der alkalischen Erden.

3. **Es sind flüchtig:** Wasser, Jod, Schwefel, Verbindungen des Ammoniaks, Quecksilbers und Arsens. Die flüchtigen Produkte sind mit Lackmuspapier auf ihre Reaktion zu untersuchen. Auf Quecksilberkügelchen ist mit der Lupe zu prüfen. Das gleiche gilt für feste Sublimate, welche sich an den kälteren Teilen des Rohres ansetzen.

d) Verhalten vor dem Lötrohr auf Kohle.

Das Lötrohr (Fig. 46) besteht aus einem Rohr a mit dem Mundstück b, einem kleinen Hohlraum (Windkasten) c d, dem Ansatz f g h, der bei h häufig eine Platinspitze trägt. Die Anwendung des Lötrohres beruht darauf, daß man mit seiner Hilfe die Flamme auf einen beliebigen Punkt hin wirken lassen kann; dabei hat man es in der Hand, die Flamme oxydierend oder reduzierend einwirken zu lassen, und zwar auf Phosphorsalzperlen, auf Substanzen auf Platinblech, am häufigsten jedoch auf Körper, denen ein Stück Holzkohle als Unterlage dient. Mit diesem Instrument bläst man nun gegen eine Flamme. Gasflammen läßt man am besten mit Hilfe eines Einsatzes aus einem schiefen Spalt a austreten. Will man reduzierend einwirken, so bläst man nur schwach.

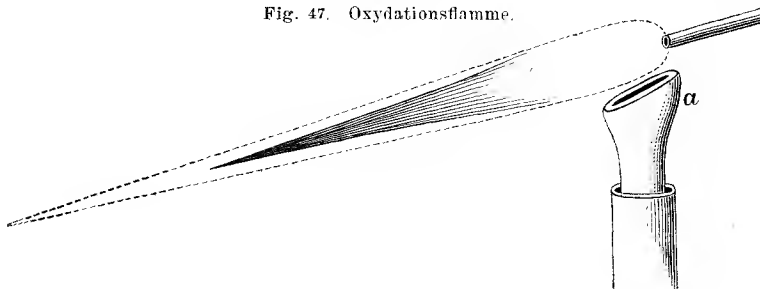
indem man die Spitze des Lötrohres an den äußeren Rand der Flamme bringt (Fig. 48). Hat man dagegen die Absicht, o x y d i e r e n d einzuwirken, so hält man das Lötrohr etwas tiefer in die Flamme (Fig. 47) und bläst kräftiger. Die Wirkung der Reduktions-



flamme wird durch die Kohle unterstützt; außerdem pflegt man die Substanz bisweilen noch mit Reduktionsmitteln, z. B. Cyankalium, zu mischen. Das Lötrohrblasen erfordert eine gewisse Übung. Es gelingt am besten, wenn man die Backen aufgeblasen erhält und zugleich durch die Nase ruhig atmet. Die Ausführung der Lötrohrproben geschieht in der Weise, daß man mittels eines Messers in ein Stück Holzkohle ein kleines Grübchen bohrt und in dieses die Substanz entweder unvermischt oder mit Soda oder mit Soda + Cyankalium gemischt einbettet. Um das Verstäuben zu vermeiden, pflegt man die Substanz, bezw. das Gemenge, vorher mit etwas Wasser anzufeuchten. Man läßt nun mittels des Lötrohres die Oxydationsflamme, bezw. die Reduktionsflamme einwirken, bis die Masse in dem Grübchen gleichmäßig geschmolzen ist. Nach dem Erkalten sticht man die Schmelze heraus, löst sie durch sanftes Reiben in einem Mörser auf, schwemmt Kohlepartikelchen durch Aufgießen von Wasser weg und sucht am Boden des Mörsers etwaige Metallkörner, die dann durch Hämmern oder Reiben mit dem Pistill auf Dehnbarkeit oder Sprödigkeit geprüft werden. Einige Metalle geben bei der Oxydation flüchtige Oxyde; diese lagern sich beim Lötrohrblasen als B e s c h l ä g e in der Umgebung des Grübchens auf der Kohle ab.

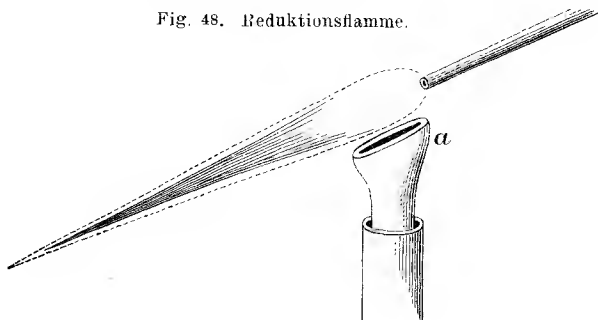
Die Farbe und Flüchtigkeit oder Nichtfluchtigkeit derselben gibt meist einen sicheren Aufschluß über die Natur der vorliegenden Metalle. Um etwa erhaltene Metallkörner näher zu untersuchen, behandelt man sie auf der Kohle

Fig. 47. Oxydationsflamme.



mit der Oxydationsflamme und zieht dann mit Berücksichtigung der Dehnbarkeit oder Sprödigkeit der Metallkörner aus der Farbe und der Flüchtigkeit oder Nichtfluchtigkeit der Beschläge Schlüsse auf die Art des Metalles.

Fig. 48. Reduktionsflamme.



Alle Schwefelverbindungen geben beim Glühen mit Soda vor dem Lötrohr auf Kohle eine „Hepar“ genannte Schmelze. In dieser ist der Schwefel als Natriumsulfid Na_2S enthalten. Bringt man eine solche Schmelze mit einem Tropfen Wasser auf eine blanken Silbermünze, so entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

Es geben beim Glühen mit Soda oder Soda + Cyankalium im Reduktionsfeuer:

| Hepar | Knoblauchgeruch | Metallkorn mit Beschlag | |
|----------------------------|--------------------------------|--|----------------------|
| Alle Schwefelverbindungen. | Die meisten Arsenverbindungen. | Metall spröde | Metall dehnbar |
| | | Antimon, Beschlag weiß, flüchtig. Wismut, Beschlag braungelb. | Blei, Beschlag gelb. |

| Metallkorn ohne Beschlag | | Beschlag ohne Metallkorn |
|--|--|---|
| Metall dehnbar, glänzend | Metall, grau, unschmelzbar, magnetisch | |
| Silber } weiß. Zinn } Kupfer, rot. | Eisen, Nickel, Kobalt. | Zink weiß, heiß gelb, beim Erkalten wieder weiß. Cadmium braunrot. |

Als Ergänzung dieser Proben pflegt man die Substanz, mit Kobaltnitrat befeuchtet, auf der Kohle stark zu glühen. Man bekommt durch diese Reaktion namentlich über einige Elemente, z. B. Tonerde, Magnesia, Aufschluß, die bei der vorhergehenden Operation sich nicht bestimmen ließen. Auch erhaltene Beschläge pflegt man mit Kobaltnitrat befeuchtet zu glühen. Dadurch wird z. B. der aus Zinkoxyd bestehende Beschlag aufs schärfste erkannt.

| | Blaues Glas | Blaue, unschmelzbare Masse | Grüne Masse | Fleischrote Masse |
|---|--|---|---|-------------------|
| Es geben beim starken Glühen mit Kobaltnitratlösung befeuchtet auf Kohle: | Phosphorsaure, kiesel- und borsaurer Alkalien. | Tonerde, Kieselerde, Silikate, Phosphorsaure Erden. | Zinkoxyd (gelbgrün), Zinnoxid (blaugrün), Antimonoxyd (schmutzig grün). | Magnesia. |

e) Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Schmilzt man eine Probe der Substanz mit einem Gemisch von Soda und Salpeter auf dem Platinblech, so erhält man bei Gegenwart von Chromverbindungen eine gelbe Schmelze (chromsaure Salze). Manganverbindungen liefern eine grüne Schmelze (mangansaure Salze).

Die bei diesen Vorproben sich ergebenden Resultate werden sorgfältig notiert. Der Geübte wird in den meisten Fällen wichtige Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten ziehen, aber auch dem minder Vertrauten werden sie wertvolle Fingerzeige geben. So sind z. B. die grüne Flamme der Baryumverbindungen, die violette Kaliumflamme,

die blaue Kobaltperle, das dehnbare Metallkorn und der gelbe Beschlag des Bleies, ferner die grüne Färbung des Zinkbeschlages mit Kobaltnitrat oder die grüne Manganschmelze so charakteristische Reaktionen, daß sie Irrtümer ausschließen. In zweifelhaften Fällen aber erhält man einen Fingerzeig, daß man auf gewisse Verbindungen besonders aufmerksam zu achten hat. Erhielt man z. B. bei den Flammenreaktionen eine purpurrote Flammenfärbung, so wird man auf Strontium- und auf Lithiumverbindungen geradezu fahnden. Nach Abschluß der Vorprüfungen schreitet man dann zu der Analyse auf nassem Wege.

II. Analyse auf nassem Wege.

Ist die zu untersuchende Substanz eine Lösung, oder in Wasser löslich, so unterwirft man ihre wäßrige Lösung direkt dem nachfolgenden systematischen Gange. Ist die Substanz in Wasser teilweise löslich, so untersucht man die wäßrige Lösung und den ungelösten Anteil jedes für sich. In Wasser unlösliche Substanzen sucht man mit Salzsäure, Salpetersäure, schließlich mit Königswasser in Lösung zu bringen. Ob eine Substanz in Wasser teilweise löslich oder ganz unlöslich ist, erkennt man leicht, wenn man eine Probe mit Wasser schüttelt und nach dem Filtrieren einige Tropfen auf dem Platinblech oder auf einem Uhrglase verdampft. Hinterbleibt kein Rückstand, so ist nichts in Lösung gegangen. Alle Substanzen — Metalle ausgenommen — müssen vorher so fein als möglich gepulvert werden. Hat man eines der angeführten Lösungsmittel als brauchbar erkannt, so kann man mit der Analyse beginnen. Niemals aber nimmt man das gesamte Material in Arbeit, sondern stets nur einen kleinen Teil desselben, um nach beendeter Analyse feststellen zu können, in welcher Form die gefundenen Bestandteile vorhanden sind, da sich das bei den durch die analytischen Operationen vielfach veränderten Objekten meist nicht mehr ermitteln läßt. Hat man es mit Gemengen von verschiedener Löslichkeit zu tun, so lasse man stets die angeführten Lösungsmittel nacheinander einwirken und untersuche jede erhaltene Lösung für sich. Beispiel: Einem Gemisch von Kaliumchlorid, Calciumcarbonat, Kupfersulfid und Quecksilbersulfid würde durch Kochen mit Wasser zunächst das Kaliumchlorid, dann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure das Calciumcarbonat zu entziehen sein. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure würde das Kupfersulfid in Lösung gehen, so daß schließlich nur das Quecksilbersulfid übrig bliebe, welches durch Königswasser gelöst werden würde. Es wäre sehr unzweckmäßig, in diesem Falle die Substanz sofort mit Königswasser, welches zwar eine Lösung herbeiführen würde, zu behandeln, denn es wäre dann nicht mehr möglich, zu bestimmen, in welcher Form die betreffenden Elemente ursprünglich vorhanden waren, es würde ferner das Bild der Untersuchung verdunkelt werden, da z. B. durch die Oxydation des Schwefels sich Schwefelsäure bilden würde, welche Veranlassung zur Bildung von Calciumsulfat (Gips) geben

könnte, das sich unter Umständen unlöslich abscheiden würde. Außerdem ist das empfohlene Verfahren nur scheinbar ein umständlicheres, da bei seiner Anwendung stets nur wenige Körper zugleich in Lösung sind, wodurch oft zeitraubende Trennungsmethoden nach Möglichkeit vermieden werden*).

Ist man gezwungen gewesen, zur Auflösung einer Substanz eine Säure zu verwenden, so verjagt man den Überschuß derselben durch Verdampfen auf dem Wasserbade und nimmt dann wieder mit Wasser auf. Sollte dadurch eine Trübung entstehen, so setzt man vorsichtig die zum Lösen gerade nötige Menge der Säure wieder hinzu. Überhaupt gewöhne man sich daran, niemals mehr von den Reagentien zuzusetzen, als unbedingt nötig ist. Einmal sind derartige Überschüsse von schädlichem Einfluß auf die Reaktionen, dann aber erhält man durch sie nach und nach große Mengen sehr verdünnter Flüssigkeiten, welche das Arbeiten erschweren und die Resultate unsicher machen. Unbedingt notwendig ist ferner, daß man sich, ehe man zu einer neuen Operation schreitet, vergewissert, ob die vorhergegangene Reaktion vollk o m m e n zu Ende geführt ist. Hat man z. B. aus saurer Lösung die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle gefällt, so überzeuge man sich, ehe man zur nächsten Gruppe übergeht, durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat, daß auch in der Tat aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nichts mehr ausfällt, im anderen Falle könnten sonst leicht in die folgenden Gruppen Körper übergehen, die dort nicht mehr erwartet werden und daher zu Täuschungen Veranlassung geben können. — Ebenso ist es zweckmäßig, sich an einer kleinen Probe zu vergewissern, ob eine folgende Operation überhaupt ausgeführt werden muß oder nicht. Hat man z. B. durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung alles ausgefällt, so vergewissert man sich — ehe man zur Fällung mit Schwefelammonium schreitet — an einer P r o b e erst, ob nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumchlorid durch Schwefelammonium überhaupt ein Niederschlag entsteht. Ist dieses nicht der Fall, so kann man sich die Ausführung der Schwefelammoniumfällung überhaupt ersparen.

Der nachfolgende systematische Untersuchungsgang beruht im allgemeinen darauf, daß Schwefelwasserstoff die Schwermetalle unter gewissen Bedingungen als unlösliche Sulfide fällt. Man erreicht so von vornherein eine Trennung der Schwermetalle von den Leichtmetallen. Aber auch die unlöslichen Sulfide der Schwermetalle entstehen nur unter gewissen Bedingungen, z. B. die einen nur in saurer Lösung, die anderen nur in alkalischer Lösung, einige sowohl in saurer als auch in alkalischer Flüssigkeit, so daß bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse eine Trennung der einzelnen

*) Der Anfänger hüte sich davor, schnell arbeiten und in kurzer Zeit eine große Anzahl von Analysen ausführen zu wollen. Wenige, ordentlich ausgeführte Analysen fördern mehr als zahlreiche nachlässig ausgeführte. Wer sich vor zeitraubenden Operationen gern drückt, wird sein Leben lang kein ordentlicher Analytiker!

Glieder gelingt. Die nachstehende Tabelle veranschaulicht die Wirkung der in Anwendung kommenden Gruppenreagentien.

Nehmen wir an, daß eine zu untersuchende Lösung alle in der folgenden Tabelle aufgeführten Elemente enthält, so sagt uns diese Tabelle folgendes:

1. Säuert man eine solche Lösung mit Salzsäure an, so erhält man einen Niederschlag, welcher Blei, Silber und Quecksilber(oxydulsalz) enthält (Niederschlag A).

2. Leitet man in das salzsaure Filtrat Schwefelwasserstoff ein, so werden als Niederschlag B gefällt die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, ferner von Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismut und Cadmium.

Durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium gehen von diesen in Lösung die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, die übrigen bleiben ungelöst.

3. Versetzt man das saure Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag (Niederschlag B) mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Schwefelammonium, so werden gefällt als **Sulfide**: Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink, als **Hydroxyde**: Aluminium und Chrom (Niederschlag C).

4. Versetzt man das Filtrat vom Niederschlag C mit Ammoniumcarbonat, so fallen aus die Carbonate von Calcium, Strontium, Baryum (Niederschlag D).

5. Versetzt man das Filtrat von Niederschlag D mit Ammoniumphosphat, so fällt Ammoniummagnesiumphosphat E aus. Im Filtrat F können nur noch die Alkalien (K, Na, Li) anwesend sein.

In dem auf folgender Seite angegebenen Schlüssel sind die Buchstaben A—F übereinstimmend mit den hier gemachten Angaben.

In den so erhaltenen größeren Gruppen werden, wie später angegeben, die einzelnen Elemente voneinander getrennt.

Eine Komplikation in diesem Gange ergibt sich daraus, daß bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure auch noch Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium als Phosphate und Oxalate in den Niederschlag C übergehen. Vergl. hierüber S. 535 und 537.

Bei der praktischen Ausführung der Untersuchung empfiehlt es sich, die Fällungen nicht in Reagenzgläsern, sondern in Kolben und zwar in *Erlenmeyerschen* Kochkölbehen von 100—150 ccm Fassungsraum auszuführen. Die Filtrate sammelt man zweckmäßig gleichfalls in solchen Kolben, da diese sich leicht mit Korkstopfen verschließen lassen. Als Schwefelwasserstoffquelle benützt man am besten den auf S. 70 angegebenen *Kippschen* Apparat.

Die erhaltenen Niederschläge sind auf glatten Filtern zu sammeln und gehörig auszuwaschen, bevor man zu ihrer weiteren Verarbeitung schreitet. Die Vernachlässigung dieser Regel kann zu unangenehmen Irrtümern führen. Hat man z. B. ein Gemisch von Bleisulfid und Quecksilbersulfid aus salzsaurer Lösung gefällt, so soll beim Behandeln des Niederschlages mit warmer Salpetersäure nur das Bleisulfid gelöst werden. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn im Niederschlag Salzsäure nicht mehr enthalten ist. Wäre im Niederschlag Salzsäure noch enthalten, so würde Königswasser entstehen, das Quecksilbersulfid würde mit dem Bleisulfid in Lösung gehen und wahrscheinlich übersehen werden.

| Salzsäure fällt | Schwefelwasserstoff fällt aus schwach salzsauren Lösungen | Schwefelammonium fällt aus den mit Ammoniumchlorid und Ammoniak versetzten Lösungen | Ammonium- carbonat fällt bei An- wesenheit von Ammonium- chlorid | Ammonium- phosphat fällt bei An- wesenheit von Ammonium- chlorid und Ammoniak | Durch spezielle Reagentien werden nach- gewiesen |
|---|--|---|---|--|---|
| A | B | C | D | E | F |
| als Chloride | als Schwefelverbindungen, in gelbem Schwefelammonium löslich | als Schwefelver- bindungen | als Phosphate und Oxalate | als Hydroxyde | als Carbonate |
| Blei als PbCl_2 , weiß, kristallinisch, in heißem Wasser löslich. | Quecksilber HgS schwarz. Kupfer CuS schwarz. Blei PbS schwarz. Wismut Bi_2S_3 schwarz. | Nickel NiS Kobalt CoS Eisen FeS Mangan MnS fleischfarbig, aus heißer Lösung grün. Zink ZnS weiß. | Aluminium weiß. Magnesium (nur als Phosphat) weiß. Baryum weiß. Strontium weiß. Calcium weiß. | Aluminium weiß. Magnesium (nur als Phosphat) weiß. Baryum weiß. Strontium weiß. Calcium weiß. | als Doppelsalz |
| Quecksilber- oxydulsalze als HgCl_2 , weiß, durch Ammoniak schwarz. | Arsen As_2S_3 gelb. Antimon Sb_2S_3 } orange. Sb_2S_5 } Zinn SnS braun, SnS_2 gelb. | schwarz. | Baryum CO_3Ba weiß. Strontium CO_3Sr weiß. Calcium CO_3Ca weiß. | Magnesium PO_4MgNH_4 + $6\text{H}_2\text{O}$ weiß. | Kalium, Natrium, Lithium. |
| Silber als AgCl , in Ammoniak löslich. | | | | | |

Ausführung der Analyse.

Man versetzt die Lösung mit Salzsäure; ein dabei entstehender weißer Niederschlag kann aus Bleichlorid, Mercurochlorid oder Silberchlorid bestehen. Man filtriert denselben ab, wäscht ihn aus und kocht ihn darauf mit Wasser. Bleichlorid geht in Lösung und scheidet sich im Filtrat beim Erkalten kristallinisch ab. Der in heißem Wasser unlösliche Teil des Niederschlages wird mit Ammoniak behandelt. Mercurochlorid gibt schwarzes unlösliches Mercurochloramid. Silberchlorid geht in Lösung und fällt beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder als weiße käsigte Massen aus.

Das von den unlöslichen Chloriden getrennte Filtrat wird in schwach erwärmtem Zustande mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Ein entstehender „*Niederschlag A*“*) kann die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium enthalten. Man filtriert denselben ab, bewahrt die ablaufende Flüssigkeit zur Untersuchung auf die anderen Basen als „*Filtrat Nr. I*“ signiert auf und wäscht den Niederschlag mehrere Male mit warmem Schwefelwasserstoffwasser aus; die Waschwässer werden weggegossen.

Der *Niederschlag A***) wird mit gelbem Schwefelammonium kurze Zeit gelinde erwärmt, dann fügt man Wasser zu und filtriert.

| Es lösen sich in Schwefelammonium unter Bildung von Sulfosalzen: | Es sind unlöslich in Schwefelammonium: |
|--|--|
| Arsensulfid, Antimonsulfid, Zinnsulfid, Zinnsulfür. | Quecksilbersulfid, Bleisulfid, Wismutsulfid, Kupfersulfid †), Cadmiumsulfid. |

†) Kleine Mengen von Kupfersulfid lösen sich in gelbem Schwefelammonium.

Untersuchung des in Schwefelammonium löslichen Teiles.

Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Man versetzt das schwefelammoniumhaltige Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion***), schüttelt so lange, bis der entstandene Niederschlag sich zusammengeballt hat, und filtriert ihn hierauf ab. Derselbe ist entweder weißlichgelb, wenn er nur aus Schwefel besteht, oder zitronengelb (Arsen), orangerot (Antimon), hellgelb (Zinn).

*) Die hier benützten Buchstaben stimmen mit den auf S. 530 und 531 angegebenen nicht mehr überein. Sie dienen zum praktischen Arbeiten.

**) Es empfiehlt sich, Niederschläge zuerst aufzuarbeiten, weil diese sich leichter an der Luft verändern, als die Lösungen.

***) Auf freie Salzsäure prüfe man nicht mit Lackmus-, sondern mit Methylorangepapier.

Man bringt den gut ausgewaschenen Niederschlag, der außer Schwefel unter Umständen alle drei Elemente (As, Sb, Sn) enthalten kann, in ein Kölbchen, erhitzt ihn mit konzentrierter Salzsäure und filtriert.

Rückstand gelb, besteht aus Schwefel und Arsensulfid.

Man löst ihn in Königswasser, dampft zur Trockne. Den Rückstand prüft man im *Marschen* Apparat (s. S. 110), oder löst ihn in Wasser, fügt Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat hinzu.

Weißer Niederschlag = arsensaures Ammoniummagnesium.

Bequemer noch ist es, das Arsensulfid in Ammoniak zu lösen und mit Wasserstoffperoxyd unter Erwärmen zu oxydieren. — Auf Zusatz von Ammoniumchlorid, Ammoniak und Magnesiumsulfat fällt alsdann gleichfalls arsensaures Ammoniummagnesium aus.

Lösung enthält die Chloride von Antimon und Zinn. Man verdampft sie fast zur Trockne, löst in Wasser und bringt in die Lösung ein Stück Zinkmetall. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen schwarzen Flocken werden mit Wasser gut gewaschen und mit Salzsäure erwärmt.

Rückstand besteht aus Antimon. Man löst ihn in Königswasser, verjagt die überschüssige Säure, verdünnt mit Wasser und leitet in eine Probe der Lösung Schwefelwasserstoff ein.

Orangeroter Niederschlag = Schwefelantimon.

Bringt man einige Tropfen der Lösung auf ein Platinblech und fügt ein Stückchen Zink oder Zinn hinzu, so entsteht auf dem Platinblech ein schwarzer Fleck von metallischem Antimon.

Lösung enthält Zinnchlorür. Man versetzt sie mit wenig Quecksilberchlorid, worauf sich ein weißer Niederschlag von Kalomel, beim Erwärmen graues metallisches Quecksilber abscheidet.

Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Teiles. Trennung von Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium.

Man erwärmt den mit Schwefelwassertstoffwasser sehr gut ausgewaschenen Niederschlag mit Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtriert.

Die **Lösung** enthält die Nitrate von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium. Man verdampft sie bis fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und filtriert.

Rückstand besteht aus Quecksilbersulfid neben geringen Mengen Bleisulfat. Man behandelt ihn mit Königswasser, verjagt

den Überschuß der Säure,

verdünnt mit Wasser und bringt eine blanke Kupfermünze in eine Probe

der Lösung. Dieselbe überzieht sich mit met-

allischem Quecksilber. Eine

andere Probe der Lösung

versetzt man mit Zinnchlorür. Es entsteht ein

weißer Niederschlag von Kalomel, der schnell grau

wird (metallisches Quecksilber). — Der in Königswasser unlösliche Teil ist,

wenn er aus Bleisulfat besteht, in basisch wein-

saurem Ammonium löslich. Die Hauptmenge

des in Königswasser unlöslichen Rückstandes besteht meist aus Schwefel.

Niederschlag

weiß:

Bleisulfat.

Löslich in

basisch weinsaurem

Ammonium.

In dieser Lösung

erzeugt Kalium-

chromat einen

gelben Niederschlag

von Bleichromat.

Niederschlag

weiß:

Wismuthydroxyd.

Die Lösung desselben in

möglichst wenig Salzsäure

trübt sich auf Zusatz von

viel Wasser. Mit Kalium-

jodid gibt sie eine inten-

sive Gelb- bis Braun-

färbung.

Die **Lösung** wird mit Ammoniak versetzt und filtriert.

Die **Lösung** kann noch enthalten:

Kupfer. Bei Anwesenheit desselben ist

die Lösung blau gefärbt.

Man säuert einen kleinen

Teil mit Essigsäure an

und fügt Ferrocyanka-

linium zu.

Roter Niederschlag =

Ferrocyankupfer.

Cadmium. Bei Abwesenheit von Kupfer erzeugt Schwefelwassertstoff einen gelben

Niederschlag von Schwefelcadmium. Bei Anwesen-

heit von Kupfer muß vor dem

Einleiten des Schwefelwasser-

stoffes Cyankalium bis zur

völligen Entfärbung zugesetzt

werden. Alsdann fällt durch

SH_2 rein gelbes CdS .

Die von dem durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung entstandenen Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit, **Filtrat Nr. I**, wird mit einem Überschuß von Ammoniumchlorid (um Magnesium in Lösung zu erhalten), hierauf mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion, sowie mit einem kleinen Überschuß von Schwefelammonium versetzt und gelinde erwärmt. Ein entstehender **Niederschlag B** kann enthalten: die Sulfide von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink und die Hydroxyde von Aluminium und Chrom.

Enthält jedoch das Untersuchungsobjekt Phosphorsäure oder Oxalsäure, so können im Niederschlage außer den Sulfiden von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink und den Hydroxyden des Aluminiums und Chroms auch noch die Phosphate und Oxalate von Baryum, Strontium und Calcium und das Phosphat des Magnesiums enthalten sein (das Magnesiumoxalat ist löslich).

Es ist leicht einzusehen, daß man sich vor weiterer Verarbeitung des Niederschlages zu vergewissern hat, ob eine solche Komplikation vorliegt, d. h. ob in dem Objekt Phosphate oder Oxalate vorhanden sind, da der weitere Gang der Analyse von diesem Umstande abhängig ist.

Man filtriert also den durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag ab (die von dem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit wird als **Filtrat Nr. II** signiert aufbewahrt), wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser aus und stellt nachstehende Vorproben mit ihm an.

1. Auf Phosphorsäure. Man löst einen kleinen Teil des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure, erwärmt bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes und setzt der filtrierten warmen, aber nicht zu heißen Lösung das fünffache Volumen Ammoniummolybdatlösung zu. Ein gelber Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat zeigt Phosphorsäure an.

2. Auf Oxalsäure. Man kocht einen Teil des Niederschlages mit einer konzentrierten Natriumcarbonatlösung, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fügt Calciumchlorid hinzu. Ein weißer Niederschlag von Calciumoxalat zeigt Oxalsäure an.

In allen Fällen wird nun der durch Schwefelammonium erhaltene, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Niederschlag **B**, der sich an der Luft nicht oxydiert haben darf, noch feucht mit einer kalten Mischung von 1 Volumen Salzsäure (1,12 spezifisches Gewicht) und 5—6 Volumen Schwefelwasserstoffwasser übergossen.

Man läßt kurze Zeit im verschlossenen Gefäße unter Umschütteln stehen und filtriert alsdann ab.

Ehe man den unlöslichen schwarzen **Rückstand** auf nassem Wege weiter untersucht, prüft man mit Hilfe der Phosphorsalzperle auf Kobalt. Man bringt eine kleine Menge des Rückstandes in die Phosphorsalzperle und erhitzt. Ist die Perle blau gefärbt, so ist Kobalt zugegen. Bei Abwesenheit von Kobalt kann nur Nickel zugegen sein. Bei Anwesenheit von Kobalt prüft man nach folgender Tabelle weiter.

| | |
|---|--|
| Rückstand schwarz, besteht aus Schwefelkobalt und Schwefelnickel. | Die salzsaure Lösung enthält: |
| Der schwarze Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und in wenig Wasser gelöst. Hierauf fügt man konzentrierte Essigsäure und eine konzentrierte Kaliumnitritlösung hinzu und läßt mindestens 12 Stunden lang stehen. | Ferrochlorid, FeCl_2 , Manganchlorür, MnCl_2 , Aluminiumchlorid, AlCl_3 , Chromchlorid, CrCl_3 , Zinkchlorid, ZnCl_2 , und die Oxalate von |
| Niederschlag gelb pulverig, besteht aus salpetrigsaurem Kobaltoxydkalium; färbt die Phosphorsalzperle tief blau. | Baryum, Strontium, Calcium, resp. die Phosphate von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium. |

Die Untersuchung der **salzsauren Lösung** des Schwefelammoniumniederschlages muß nunmehr, je nachdem die Prüfung des Niederschlages (s. S. 535) die Abwesenheit oder Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure ergeben hat, nach der folgenden oder nächstfolgenden Tabelle erfolgen.

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, bei Abwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Die nach der vorhergegangenen Operation erhaltene salzsaure Lösung wird, um das Eisen in die Oxydverbindung überzuführen und den Schwefelwasserstoff zu zerstören, mit etwas Kaliumchlorat (ClO_3K) oder Salpetersäure gekocht. Hierauf filtriert man und versetzt das erkaltete Filtrat so lange mit Natronlauge, bis eine geringe Trübung entsteht. Man beseitigt diese durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure und setzt nun so viel konzentrierte Natriumacetatlösung hinzu, daß bei anhaltendem Kochen die über dem sich bildenden Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Ist dies der Fall, so filtriert man ab.

| | |
|--|---|
| Niederschlag enthält basische Acetate des Eisens, Aluminiums und Chroms. Man löst ihn in möglichst wenig Salzsäure, fügt Natronlauge im Überschuß hinzu, kocht und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser. | Die Lösung kann Manganacetat und Zinkacetat enthalten. Man leitet unter schwachem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein: |
| Niederschlag besteht aus Eisenhydroxyd und Chromhydroxyd. Ein Teil wird in Salzsäure gelöst und mit gelbem Blutlaugensalz geprüft. Blauer Niederschlag zeigt Eisen an. Ein anderer Teil wird mit Soda und Salpeter geschmolzen. Gelbe Schmelze, deren filtrierte wäßrige Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Bleiacetat gelbes Bleichromat liefert, zeigt Chrom an. | Lösung enthält Aluminiumoxydnatrium. Man versetzt sie mit Ammoniumchloridlösung und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Flokkiger weißer Niederschlag = Tonerde. |
| Niederschlag weiß, Zinksulfid, in Salzsäure löslich. Gibt auf Kohle geglüht weißen (in der Hitze gelben) Beschlag, der durch Glühen mit Kobaltnitrat grün wird. | Lösung enthält Manganacetat. Durch Ammoniak + Schwefelammonium wird fleischfarbenes Mangansulfid gefällt. Dasselbe gibt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter grüne Schmelze. |

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Hat die Vorprüfung die Anwesenheit von Oxalsäure ergeben, so dampft man die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlags zur Trockne ein und glüht den erhaltenen Rückstand schwach, wodurch die Oxalsäure beseitigt wird. Ist gleichzeitig Phosphorsäure nicht vorhanden, so löst man den Glührückstand in Salzsäure, versetzt die Lösung direkt mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Schwefelammonium und erreicht so eine Trennung der oben angeführten Elemente von den zugleich gefällten alkalischen Erden und dem Magnesium. Ist jedoch durch die Vorproben Phosphorsäure nachgewiesen, so behandelt man die salzsaure Lösung direkt, ist zugleich Oxalsäure vorhanden, den Glührückstand in der nachstehenden Weise.

Man dampft die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlags oder, falls Oxalsäure zugegen war, den Glührückstand derselben 2—3mal mit konzentrierter Salpetersäure zur Trockne (um alle Salzsäure zu entfernen). Hierauf löst man den Rückstand in konzentrierter Salpetersäure, fügt unter Erwärmen Zinnfolie (Stanniol) hinzu und erwärmt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde; hierauf verdünnt man mit Wasser und filtriert.

Rückstand weiß, besteht aus phosphorsauerm Zinn und Zindioxyd, welches durch den Überschuß der Salpetersäure entstanden war. Derselbe kann unberücksichtigt bleiben.

Die **Lösung** kann enthalten die Nitrate von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, ferner Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, die vorher an Phosphorsäure gebunden waren. Man versetzt die Lösung mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Schwefelammonium, erwärmt und filtriert.

Niederschlag besteht aus den Sulfiden von Eisen, Mangan, Zink und den Hydroxyden von Aluminium und Chrom. Man verarbeitet ihn nach der vorhergehenden Tabelle. S. 536.

Lösung enthält die vorher an Phosphorsäure oder Oxalsäure gebundenen alkalischen Erden und Magnesium. Sie wird entweder für sich oder, indem man sie mit dem Filtrate Nr. II vom Schwefelammoniumniederschlag vereinigt, nach der folgenden Tabelle untersucht. S. 538.

Das **Filtrat Nr. II** vom Schwefelammoniumniederschlag, welches nun noch Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten kann, wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange erhitzt, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat, und hierauf filtriert. Die klare Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und hierauf mit einem Überschuß von Ammoniumcarbonatlösung versetzt und kurze Zeit erwärmt. Der sich bildende Niederschlag C, welcher die Carbonate von Baryum, Strontium und Calcium enthält, wird abfiltriert, gewaschen und nach der folgenden Tabelle untersucht. Die abfiltrierte Flüssigkeit kann noch Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten; sie wird zu weiterer Untersuchung als **Filtrat Nr. III** aufbewahrt.

Trennung von Baryum, Strontium und Calcium.

Der aus den Carbonaten dieser Elemente bestehende Niederschlag C wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol digeriert und die Flüssigkeit hierauf filtriert.

Rückstand weiß, besteht aus Baryumchlorid, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Derselbe gibt die charakteristische Baryumflamme. In der wäßrigen Lösung desselben erzeugt Schwefelsäure weißen Niederschlag, Kaliumchromat gelbes, in Natronlauge unlösliches Baryumchromat.

Die **Lösung** enthält die Chloride von Strontium und Calcium. Man verjagt den Alkohol durch Verdampfen und verwandelt die Chloride durch dreimaliges Abdampfen mit wenig konzentrierter Salpetersäure bis zur Trockne in die Nitrate, zieht den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus und filtriert.

Rückstand weiß, besteht aus Strontiumnitrat, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Färbt die Flamme purpurrot. Die wäßrige Lösung gibt mit Gipswasser nach einiger Zeit weißen Niederschlag von Strontiumsulfat.

Lösung enthält Calciumnitrat. Man verjagt den Alkohol. Der Rückstand färbt die Flamme gelbroth. Die wäßrige Lösung gibt mit Ammoniumoxalat weißes, in Essigsäure unlösliches Calciumoxalat.

Das von dem durch Ammoniumcarbonat entstandenen Niederschlage abfiltrirte **Filtrat Nr. III**, kann noch Magnesium und die Alkalimetalle (Kalium, Natrium, Lithium) enthalten.

Man versetzt eine Probe der Flüssigkeit mit Natriumphosphat. Bei Gegenwart von Magnesium entsteht ein weißer Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat. Ist kein Magnesium zugegen, so wird der übrige Teil der Lösung eingedampft, der Rückstand zur Entfernung der Ammoniumsalze geglüht und auf Kalium, Natrium und Lithium geprüft.

Ist Magnesium zugegen, so fügt man zu der übrigen Lösung Barytwasser, welches das Magnesium als Magnesiumhydroxyd ausfällt. Die filtrirte Lösung wird mit Ammoniumcarbonat gekocht, wodurch der Ueberschuß an Baryumhydroxyd als Baryumcarbonat ausgefällt wird.

Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand geglüht und der Glührückstand auf Kalium, Natrium und Lithium geprüft.

Kalium gibt in essigsaurer Lösung des Rückstandes mit Weinsäure einen kristallinischen Niederschlag von Kaliumbitartrat, in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gelbes kristallinisches Kaliumplatinchlorid. Ist wenig Kalium zugegen, so wird die Fällung von Kaliumbitartrat oder Kaliumplatinchlorid durch einen Zusatz von Alkohol befördert. Kalium gibt violette Flammenfärbung, die durch Kobaltglas bei Gegenwart von Natrium sichtbar ist.

Natrium gibt in der mit Ammoniak schwach alkalisch gemachten essigsauren oder salzsauren Lösung des Glührückstandes mit Kaliumpyroantimoniat weißes sandiges Natriumpyroantimoniat, Flammenfärbung gelb, durch Kobaltglas nicht sichtbar.

Lithium gibt in der ammoniakalischen Lösung mit Natrium-

phosphat beim Erhitzen einen weißen Niederschlag von Lithiumphosphat, Flammenfärbung carmoisinrot.

Ammoniak. Die Prüfung auf Ammoniak erfolgt direkt mit der ursprünglichen Substanz, indem man einen kleinen Teil derselben mit Natronlauge erwärmt. Das hierbei entweichende Ammoniakgas bräunt feuchtes Curcumpapier, bläut rotes Lackmuspapier und kann in den meisten Fällen schon am Geruche erkannt werden.

Untersuchung auf Säuren.

Während die Auffindung der im vorhergehenden behandelten Basen mit Sicherheit erfolgt, sofern man den angegebenen Gang einhält und einige Übung im analytischen Arbeiten erlangt hat, bietet die Untersuchung auf Säuren viel größere Schwierigkeiten, namentlich wenn es sich darum handelt, mehrere Säuren verwandten Charakters nebeneinander aufzufinden. Es erfordert daher die Untersuchung auf Säuren eine eingehende Kenntnis der chemischen Eigenschaften derselben und der chemischen Reaktionen überhaupt. Ein Gang wie für die Untersuchung auf Metalle läßt sich für die Prüfung auf Säuren nicht angeben, wohl aber eine Anleitung, nach welcher die öfter vorkommenden Säuren mit Sicherheit nachgewiesen werden können.

Einige Säuren, wie diejenigen des Arsens und Antimons, ferner in einigen Fällen Phosphorsäure und Oxalsäure, werden im Verlaufe des beschriebenen Ganges aufgefunden.

Kohlensäure gibt sich beim Auflösen der Substanz in Salzsäure oder beim Zusatz von Salzsäure zu der wäßrigen Lösung durch Aufbrausen zu erkennen. Leitet man das entweichende Gas in Kalkwasser, so trübt sich dieses infolge der Bildung von Calciumcarbonat.

Oft schließt das Vorhandensein gewisser Basen die gleichzeitige Gegenwart mancher Säuren aus. So kann z. B. eine in Wasser oder Säuren klar lösliche Substanz, in welcher die Analyse das Vorkommen von Baryum nachgewiesen hat, nicht zugleich Schwefelsäure enthalten.

Zur Untersuchung auf Säuren benützt man die nachstehende Tabelle, indem man die angegebenen Gruppenreagentien, Calciumchlorid, Ferrichlorid, Silbernitrat und Bleiacetat auf das gelöste Untersuchungsobjekt einwirken läßt. Die zur Anwendung gelangenden Lösungen müssen neutral sein. Es sind daher ursprünglich saure Flüssigkeiten am besten mit Ammoniak, alkalische Flüssigkeiten mit Säuren (Salpetersäure) zu neutralisieren. Bevor man aber mit Salpetersäure oder Ammoniak neutralisiert, hat man sich zu vergewissern, ob die vorliegende Substanz diese Körper enthält oder nicht. Schwermetalle, die alkalischen Erden, Magnesia erschweren meist das Auffinden der Säuren und sind deshalb zweckmäßig vorher zu beseitigen. Man erreicht dies, indem man die Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammonium ausfällt, das

Filtrat ansäuert, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff und Filtrieren vom ausgeschiedenen Schwefel befreit und nach dem Neutralisieren zur Untersuchung verwendet. In vielen Fällen ist es zur Abscheidung der Basen auch zweckmäßig, die ursprüngliche Substanz mit einer konzentrierten Natriumcarbonatlösung zu kochen und das mit einer schon nachgewiesenen oder als abwesend festgestellten Säure neutralisierte Filtrat auf Säuren zu prüfen.

Bevor man jedoch die nachstehenden Gruppenreagentien anwendet, stellt man durch nachfolgende Reaktionen die Gegenwart oder Abwesenheit der gewöhnlichsten Säuren fest.

1. Ein Teil der mit Salpetersäure angesäuerten Substanzlösung wird mit Baryumnitrat versetzt. Ein weißer, in Säuren unlöslicher Niederschlag zeigt S c h w e f e l s ä u r e an.

2. Einem anderen, mit Ammoniak und Ammoniumchlorid versetzten Teile fügt man etwas Magnesiumsulfatlösung hinzu. Ein nach einiger Zeit entstehender weißer, kristallinischer Niederschlag läßt auf P h o s p h o r s ä u r e oder A r s e n s ä u r e schließen.

3. Ein dritter Teil der Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Ein käsiger weißer Niederschlag deutet auf S a l z s ä u r e.

4. Man mischt in einem Reagenzrohr einige Kubikzentimeter reiner konzentrierter Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung und schichtet hierauf einen schwefelsauren, filtrierten Auszug der Substanz. Ein an der Berührungsstelle beider Schichten entstehender brauner Ring läßt Salpetersäure vermuten.

Man wendet sich nach diesen Vorprüfungen zum Gebrauche nachstehender Tabelle.

Die Anwesenheit einer Säure ist aber erst dann festgestellt, wenn alle für diese angegebenen Reaktionen, namentlich die in der letzten Spalte angeführten Identitätsreaktionen, unzweideutig eintreffen.

Verhalten der wichtigsten Säuren.

| Säuren | gegen Calcium- chlorid | gegen Ferrichlorid | gegen Silbernitrat | gegen Bleiacetat | Identitäts- reaktionen |
|---|------------------------------|--|---|--|---|
| Chlorwasser- stoffsäure ClH. | — | — | Weißer N., löslich in Ammoniak, in Salpeter- säure unlös- lich. | Weißer N., in heißem Wasser lös- lich. | Die trockenen Salze geben mit $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ + SO_4H_2 erhitzt rote Dämpfe von Chromyl- chlorid, in Ammoniak mit gelber Farbe löslich. |
| Bromwasser- stoffsäure BrH. | — | — | Gelblich- weißer N., in Ammoniak löslich, in Salpeter- säure unlös- lich. | Weißer N., löslich in heißem Wasser. | Aus den Salzen wird durch Chlor, konzen- trierte Schwefelsäure, salpetrige Säure Brom frei, das sich in Chloro- form mit rotbrauner Farbe löst. |
| Jodwasser- stoffsäure JH. | — | — | Gelber N., fast unlöslich in Ammoniak, unlöslich in Salpeter- säure. | Gelber N., löslich in viel heißem Wasser. | Aus den Salzen wird durch Chlor, konzen- trierte Schwefelsäure, salpetrige Säure, Eisen- chlorid Jod frei, das sich in Chloroform mit violetter Farbe löst. |
| Cyanwasser- stoffsäure HCN. (Blausäure). | — | — | Weißer N., löslich in Ammoniak und in Cyan- kalium, un- löslich in Salpetersäure. | Weißer N., unlöslich in Wasser, lös- lich in Sal- petersäure, unlöslich in Cyankalium. | Mit Ferrosulfat, Ferrichlorid und Kali- lauge erwärmte Lö- sungen geben nach dem Ansäuern mit Salzsäure Berlinerblau. |
| Rhoda- wasserstoff- säure CNSH. | — | Blutrote Färbung, die durch Mer- kurichlorid verschwindet. | Weißer N., löslich in Ammoniak. | Weißer N. | — |
| Salpeter- säure NO_3H . | — | — | — | — | Lösung von Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure wird rotbraun gefärbt. Brucin (in konz. Schwe- felsäure) wird rot ge- färbt; — in einer Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure dunkelblaue Färbung. |
| Salpetrige Säure NO_2H . | — | — | Gelblicher N., in heißem Wasser lös- lich. | Gelbe Färbung. | Macht aus Kaliumjodid Jod frei, bläut Kalium- jodidstärkepapier. |
| Unter- chlorige Säure ClOH. | — | — | Weißer N., löslich in Am- moniak, un- löslich in Sal- petersäure. | Weißer N., beim Kochen braun (PbO_2). | Entfärbt Indigo in der Kälte. Mit Salzsäure entsteht freies Chlor. |

| Säuren | gegen Calcium- chlorid | gegen Ferrichlorid | gegen Silberniträt | gegen Bleiacetat | Identitäts- reaktionen |
|--|--|---|--|--|--|
| Chlorsäure ClO_3H . | — | — | — | — | Die Salze verpuffen vor dem Lötrohr auf Kohle, auch beim Übergießen mit konzent. SO_4H_2 . |
| Schweflige Säure SO_3H_2 . (SO_2). | Weißer N., löslich in Salzsäure. | Rotbraune Färbung. | Weißer N., beim Kochen grau. | Weißer N. | Entfärbt Kaliumper- manganat; reduziert Chromsäure zu grünen Chromoxydsalzen. |
| Schwefel- säure SO_4H_2 . | Weißer N., löslich in konz. Salz- säure. | — | — | Weißer N., löslich in basisch-wein- saurem Ammonium. | Gibt mit Baryumsalz- lösungen weißes unlös- liches Baryumsulfat. |
| Chromsäure CrO_4H_2 . | — | — | Roter N., löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. | Gelber N., in Salpeter- säure unlös- lich, in Kali- lauge löslich. | Die Lösungen werden durch schweflige Säure grün gefärbt. |
| Phosphor- säure PO_4H_3 . | Weißer N., löslich in Essigsäure. | Gelblich- weißer N., löslich in Salzsäure. | Gelber N., (nur in neu- traler Lösung) löslich in Ammoniak und in Sal- petersäure. | Weißer N., löslich in Kalilauge. | Mit viel Salpetersäure angesäuerte Lösungen geben beim Erwärmen mit Ammonmolybdat gelben N., in NH_3 löslich. |
| Pyrophos- phorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$. | Weißer N., in pyrophos- phorsauren Salzen lös- lich. | Weißer N., in pyrophos- phorsauren Salzen lös- lich. | Weißer N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich. | Weißer N., in pyrophos- phorsauren Salzen lös- lich. | Koaguliert Eiweiß in der Kälte nicht! |
| Metaphos- phorsäure PO_3H . | Weißer N., gallertartig. | Weißer N. | Weißer N., gallertartig in Ammoniak und in Salpetersäure löslich. | Weißer N., gallertartig. | Koaguliert Eiweiß in der Kälte. Salze tun dies nach Zusatz von Essig- säure. |
| Borsäure BO_3H_3 . | Weißer N., in Wasser löslich. | Gelblicher N., nur in neu- traler Lösung. | Weißer N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich. | Weißer N., im Über- schuß von Bleiacetat löslich. | Färbt die Flamme grün; in Salzen nach Zusatz von Schwefelsäure. Bräunt Curcumapapier. |
| Arsenige Säure AsO_3H_3 . | Weißer N., löslich in Essigsäure. | Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure. | Gelber N., löslich in Ammoniak und in Salpeter- säure. | Weißer N., löslich in Essigsäure. | Durch Schwefelwasser- stoff wird aus sauren Lösungen gelbes As_2S_3 gefällt. Nach dem Marshschen Verfahren braune glänzende Flecke oder Spiegel. |

| Säuren | gegen Calcium- chlorid | gegen Ferrichlorid | gegen Silbernitrat | gegen Bleiacetat | Identitäts- reaktionen |
|---|---|--|--|---|---|
| Arseensäure AsO_4H_3 | Weißer N., löslich in Essigsäure. | Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure. | Rotbrauner N., löslich in Ammoniak und in Sal- petersäure. | Weißer N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Sal- petersäure. | Im Marshschen Apparat Flecke oder Spiegel wie vorher. Mit Ammonium- molybdat gelber N. |
| Ferrocyan- wasserstoff- säure $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$ | — | Blauer N., durch Natron- lauge mit gelblicher Farbe zer- setzt. | Weißer N., unlöslich in Ammoniak. | Weißer N., löslich in Salpeter- säure. | Gibt mit Kupfersulfat dunkelroten N., der in Essigsäure unlöslich ist. |
| Ferricyan- wasserstoff- säure $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$ | — | Braune Färbung. | Rotbrauner N. | — | Gibt mit Ferrosalzen blauen N., der durch Natronlauge mit gelb- licher Farbe zersetzt wird. |
| Oxalsäure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ | Weißer N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure. | Gelber N. | Weißer N., in viel Sal- petersäure löslich. | Weißer N., in Natron- lauge und in Salpetersäure löslich. | Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird Kohlenoxyd und Kohlensäure frei. |
| Ameisen- säure CO_2H_2 | — | Rotbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag. | Weißer N., beim Erwär- men schnell schwarz. | Weißer kristallin. N., in viel heißem Wasser lös- lich. | Reduziert Silber- und Quecksilbersalz, besonders beim Er- wärmen. |
| Essigsäure $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$ | — | Rotbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag. | — | — | Beim Kochen mit Al- kohol und konz. Schwe- felsäure wird Essigester gebildet. |
| Weinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ | Weißer N., in Natron- lauge löslich. | Verhindert die Fällung des Eisens durch Natronlauge | — | Weißer N., in HNO_3 und in NH_4OH löslich. | Die Salze und die freie Säure verkohlen beim Erhitzen unter brenz- lichem Geruch. |
| Benzoesäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ | — | Hellbrauner N. | Weißer N., kristallinisch, beim Erhitzen löslich. | Weißer N., beim Erhitzen löslich. | Aus konz. Salzlösungen scheiden sich auf Zusatz von Säuren (Salzsäure) Kristalle von Benzoe- säure aus. |
| Salicylsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ | — | * Rotviolette Färbung. | Weißer N., kristallinisch, beim Erhitzen klar löslich. | Weißer N., beim Erhitzen löslich. | Auf Zusatz von Brom- wasser entsteht weißer unlöslicher Niederschlag. |

Die Maßanalyse.

Während die qualitative Analyse lediglich darüber Auskunft gibt, aus welchen Bestandteilen eine Substanz besteht, ist es die Aufgabe der quantitativen Analyse, festzustellen, in welchen Mengenverhältnissen die einzelnen Bestandteile vorhanden sind. Die Beantwortung dieser Frage erfolgt entweder auf gewichtsanalytischem oder auf maßanalytischem Wege. Bei der Gewichtsanalyse führt man die zu bestimmenden Körper meist in unlösliche, ihrer Zusammensetzung nach bekannte Verbindungen über und berechnet aus dem Gewicht derselben die Mengen der ersteren. Bei der Maßanalyse benützt man Flüssigkeiten von bekanntem, vorher festgestelltem Gehalt (Probeflüssigkeiten) und berechnet die Resultate nach dem Volumen der verbrauchten Probeflüssigkeit. Aus diesen beiden Umständen ergibt sich, daß, um auf maßanalytischem Wege gute Resultate zu erreichen, neben den erforderlichen Kenntnissen und der Übung im Arbeiten zwei Erfordernisse nötig sind, nämlich: genaue Meßapparate und Probeflüssigkeiten von genau bestimmtem Gehalt. Im übrigen gründen sich die maßanalytischen Arbeiten durchaus auf die uns bekannt gewordenen chemischen Vorgänge, so daß, deren Kenntnis vorausgesetzt, das Verständnis für die Maßanalyse in leichter Weise gewonnen werden kann.

Apparate zur Maßanalyse.

Die für die Maßanalyse notwendigen Meßapparate sind Büretten, Pipetten, Kolben und Zylinder.

Die Büretten sind Glasröhren, an deren Außenseite eine geätzte Teilung angebracht ist. An ihrem unteren Ende besitzen sie eine Vorrichtung, welche gestattet, die Probeflüssigkeit sowohl in starkem Strahle als auch tropfenweise ausfließen zu lassen (Ausflußbüretten). Dies wird erreicht, indem man über den unteren, stark verengerten Teil der Bürette einen Kautschukschlauch zieht, welcher ein zur feinen Spitze ausgezogenes Röhrchen trägt. Der Kautschukschlauch wird durch einen Quetschhahn (Fig. 49) geschlossen. Diese sonst recht praktischen Apparate haben den Nachteil,

daß man sie für Flüssigkeiten, welche von organischen Substanzen (Kautschuk) zersetzt werden, z. B. Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Jodlösung, nicht benützen kann. Der erwähnte Zweck kann aber auch dadurch erreicht werden, daß man das untere Ende der geteilten Röhre in einen Glashahn endigen läßt. Diese sogenannten Glashahnbüretten (Fig. 50)

Fig. 49.

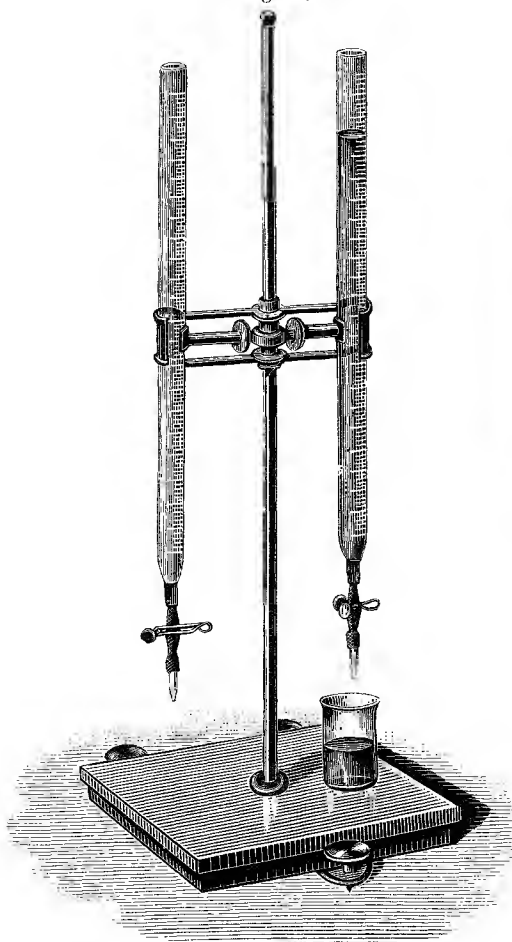
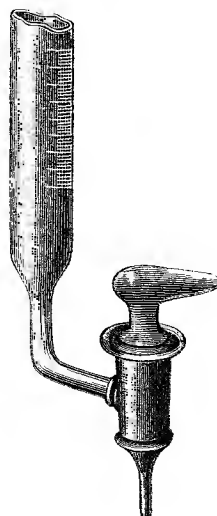


Fig. 50.



sind zwar etwas teurer, haben aber den Vorzug, daß sie für alle Probenflüssigkeiten ohne Ausnahme verwendet werden können.

Neben diesen beiden Sorten von Büretten, welche als Ausflußbüretten bezeichnet werden, hat man noch die sogenannten Ausgußbüretten (Fig. 51 und 52). Dieselben sind nur aus Glas gefertigt und daher namentlich zum Arbeiten mit gegen organische Substanzen empfindlichen Lösungen bestimmt (also ein Ersatz der Glashahnbüretten). Bei ihrem Gebrauche faßt man die gefüllte Bürette mit der rechten Hand so, daß die

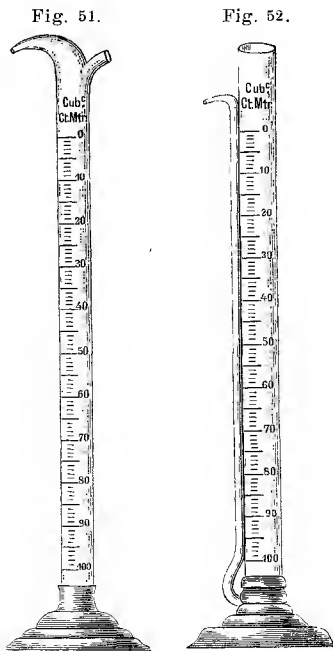
weitere Öffnung durch den Daumen verschlossen wird, und läßt die Flüssigkeit durch sanftes Neigen aus der Ausflußöffnung austreten. Je nachdem man den Daumen lüftet oder aufsetzt, kann man einen zusammenhängenden Strahl oder aber einzelne Tropfen ausfließen lassen.

Am gebräuchlichsten sind 50 ccm fassende Büretten mit Einteilung in ganze und in $\frac{1}{10}$ ccm, auch solche von 30 ccm Fassungsraum mit Einteilung in $\frac{1}{20}$ ccm. Nicht unwesentlich bei einer Bürette ist das Verhältnis der Dimen-

sionen zueinander. Zu empfehlen sind diejenigen 50 ccm haltenden Büretten, deren lichter Durchmesser etwa 12 mm beträgt.

Zum Befestigen der Büretten bedient man sich verschiedener Vorrichtungen, z. B. eiserner Stative (Fig. 49) oder hölzerner Gestelle. Welche Einrichtungen man auch haben möge, von Wichtigkeit ist nur, daß die Bürette fest und möglichst lotrecht angebracht ist.

Bevor man neue Büretten (und Meßapparate überhaupt) in Gebrauch nimmt, hat man sich stets zu überzeugen, daß dieselben richtig geteilt sind. Das kann auf zweierlei Weise geschehen. Am genauesten ist es, wenn man in ein vorher genau gewogenes Gefäß Kubikzentimeter für Kubikzentimeter aus der mit destilliertem Wasser von 15° gefüllten Bürette ablaufen läßt und das jedesmal abgelassene Quantum durch die Wage kontrolliert. Dazu muß man eine empfind-



liche (chemische) Wage besitzen, außerdem aber muß die angegebene Temperatur (15°) sorgfältig innegehalten werden. Ein anderes, nicht so genaues, aber in den meisten Fällen genügendes Verfahren besteht darin, daß man seine Meßgefäße untereinander vergleicht. Zu diesem Zwecke läßt man Kubikzentimeter für Kubikzentimeter einer Flüssigkeit (Wasser) von einer Bürette in die andere abfließen und beobachtet, ob die Teilungen richtig sind. Ebenso läßt man seine Pipetten in die Büretten ablaufen und sieht zu, ob die Volumenzunahme in denselben genau dem angegebenen Inhalt entspricht. Die Meßkolben prüft man in der Regel mit Hilfe der Pipetten. Man läßt z. B. in einen Literkolben zehnmal den Inhalt der 100 ccm-Pipette abfließen; die Flüssigkeit muß dann genau an der Marke stehen. Bei geeichten Meßapparaten kann man von der Nachprüfung absehen.

Pipetten nennt man schlanke zylindrische Meßapparate, die sich nach beiden Enden hin verjüngen; von den verschiedenen Formen sind die

in den Figuren 53—55 angegebenen die gebräuchlichsten. Man unterscheidet **Vollpipetten** und **Teilpipetten**.

Die **Vollpipetten** (Fig. 53 und 54) fassen nur ein ganz bestimmtes Volumen, z. B. 1, 5, 10, 15, 25, 50 ccm u. s. w. Besitzen sie nur an ihrem oberen Ende eine Marke, so muß man die bis zu dieser aufgefüllte Flüssigkeit vollkommen frei ablaufen lassen, der letzte in der feinen Spitze sich sammelnde Tropfen, der durch sanftes Klopfen an die Gefäßwandung nicht abfließt, darf meist nicht durch Einblasen in die Pipette zum Ausfluß gebracht werden, denn er gehört meist nicht zu dem angegebenen Flüssigkeitsquantum. Übrigens kann man sich durch den Versuch davon überzeugen, ob die Pipetten in dieser Weise geeicht sind. — Genauer wie diese Art sind solche Pipetten, welche außer der Marke an ihrem oberen Ende noch eine Marke an dem unteren Ende besitzen (Fig. 54). Diese werden in der Weise entleert, daß man nur

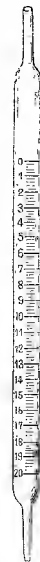
Fig. 53.



Fig. 54.



Fig. 55.



das zwischen diesen beiden Marken liegende Volumen ablaufen läßt; der unterhalb der Marke stehende Flüssigkeitsrest gehört nicht mehr zu dem angegebenen Volumen.

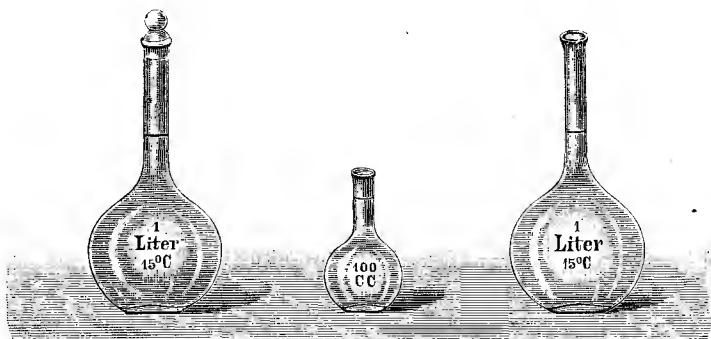
Teilpipetten sind eigentlich nichts anderes als Büretten, welche zum bequemen Handgebrauch an beiden Enden verjüngt sind (Fig. 55). Sie besitzen wie die Büretten eine eingezogene Graduierung in ganzen Kubikzentimetern und Teilen derselben. Mit Hilfe dieser Teilpipetten kann man jedes beliebige Flüssigkeitsquantum, für welches sie überhaupt eingerichtet sind, abmessen. Man benützt dieselben zur Abmessung von Flüssigkeiten, bei denen es nicht gerade auf absolute Genauigkeit ankommt, also z. B. um ein Quantum Säure oder Alkali, mit denen eine Flüssigkeit zu neutralisieren ist, abzumessen.

Meßkolben sind wie die gewöhnlichen Kochkolben (Stehkolben) geformt, nur besitzen sie meist einen etwas längeren und engeren Hals als diese. Eine am Halse befindliche Marke zeigt an, bis wohin aufgefüllt werden muß, um das angegebene Volumen zu erreichen. Die Marke muß sich zweckmäßig in der Mitte des Halses befinden, nicht etwa in dem weiteren Teile

Fig. 56.

Fig. 57.

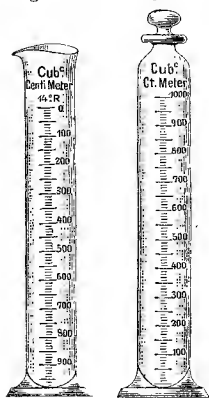
Fig. 58.



des Halsendes, weil dadurch das Messen an Genauigkeit einbüßen würde. Die Meßkolben sind entweder offene (Fig. 57 und 58) oder mit Glasstöpseln versehene (Fig. 56); letztere sind im allgemeinen vorzuziehen, da man in ihnen bequem Flüssigkeiten mischen kann, während die offenen Kolben beim Aufsetzen von Korken leicht zerbrechen. Man benützt die Meßkolben meist, um Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Maß aufzufüllen. Man wolle z. B. 0,5 g Schwefelsäure abwägen, und glaube, daß die zu benützende Wage nicht

Fig. 59.

Fig. 60.



empfindlich genug sei. In diesem Falle wägt man die zehnfache Menge, also 5 g, ab, verdünnt sie in einem 100 ccm-Kölbchen mit Wasser bis zur Marke und entnimmt davon mit der Pipette 10 ccm. Das Resultat fällt dann bei weitem genauer aus, als wenn man 0,5 g Schwefelsäure gewogen hätte. — In gleicher Weise kann man mit festen Körpern, falls sie löslich sind, verfahren. Die Meßkolben werden meist in Größen von 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 ccm Inhalt angewendet.

Die Meßzylinder sind hohe zylindrische Glasgefäße mit Fuß und eingetätzter Teilung. Sie sind entweder offen (Fig. 59) oder mit eingeschliffenen Glasstöpseln verschlossen (Fig. 60) und enthalten meist größere Volumina, z. B. 100, 250, 500, 1000 und mehr ccm; sie werden aber stets nur zu gröberen Messungen benützt. Die mit Glasstopfen versehenen wendet man namentlich dann an, wenn zwei Flüssigkeiten in bestimmten Maßverhältnissen zusammenzugießen und zu mischen sind.

Über den Gebrauch der Meßapparate.

Alle Meßapparate sind stets in wohlgereinigtem Zustande zu benützen. Bei neu angeschafften genügt in den meisten Fällen zur Reinigung eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure und nachheriges wiederholtes Ausspülen mit destilliertem Wasser. Aus einem reinen Meßgefäß läuft die Flüssigkeit glatt ab, ohne daß an den verschiedenen Teilen des Gefäßes Tropfen hängen bleiben. Dieser Umstand, der zu Fehlern Veranlassung gibt, tritt ein, wenn die Gefäße auch nur ganz wenig fettig sind. Um dieses zu beseitigen, reinigt man die Gefäße mit einer dünnen Sodalösung, und falls dies erfolglos sein sollte, läßt man längere Zeit eine Mischung von Schwefelsäure und gesättigter Kaliumdichromatlösung darin stehen. Letzteres Mittel hilft stets sicher.

In Betreff des Füllens der Apparate ist es allgemeiner Grundsatz, eine Probeflüssigkeit niemals ohne weiteres, selbst nicht in ganz trockene Meßgefäße einzufüllen, sondern dieselben vorher stets zweimal mit kleinen Mengen der einzufüllenden Flüssigkeit auszuspülen. War das Gefäß nicht völlig trocken, so spült man dreimal aus.

Das Füllen der Büretten geschieht am besten mit Hilfe eines Trichters, dessen Ausflußrohr man an die Bürettenwandung anlehnt. Die Bürette wird nun bis über den Nullpunkt hinaus gefüllt. Luftblasen an der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt man durch sanftes Klopfen mit dem Finger. Hierauf läßt man die Flüssigkeit kurze Zeit in starkem Strahle austreten, um die im unteren Teile der Bürette etwa befindlichen Luftblasen zu entfernen. Bei Glashahnbüretten sieht man leicht, ob dieser Zweck erreicht ist, bei Quetschhahnbüretten überzeugt man sich davon, indem man den Kautschukschlauch zusammendrückt und sanft von unten nach oben hinaufstreift. Aus der Ausflußspitze entfernt man die Luftblasen am besten, wenn man die Flüssigkeit aus der nach oben gehaltenen Öffnung austreten läßt.

Um die Pipetten zu füllen, bringt man deren fein ausgezogenes Ende in die betreffende Flüssigkeit und saugt, indem man das obere Ende in den Mund nimmt, die Pipette langsam voll. Steht die Flüssigkeit ein Stück über der Marke, so nimmt man die Pipette rasch aus dem Munde, verschließt ihre obere Öffnung mit dem Zeigefinger und läßt den Überschuß der Flüssigkeit durch vorsichtiges Lüften des Fingers abtropfen. Beim Gebrauch der Pipetten hat man sich vorzusehen, daß man die aufzusaugende Flüssigkeit nicht in den Mund bekommt. Bei scharfen Flüssigkeiten, z. B. Säuren oder Alkalien, oder bei ekelhaften Substanzen, z. B. Urin, vermeidet man dies dadurch, daß man die Pipette durch Anbringung eines Gummischlauches gleichsam verlängert. Auch hat man für solche Zwecke besondere Pipetten mit kugliger Erweiterung über der Marke. Darüber, ob man die letzten, stets zurückbleibenden Tropfen aus Vollpipetten herausblasen muß oder nicht, erhält man bei der Vergleichung derselben mit den Büretten oder Kolben Aufschluß. Niemals aber sind Pipetten so geeicht, daß man die letzten,

an den Glaswandungen hängenden Anteile der Probeflüssigkeiten etwa durch Nachspülen mit Wasser gewinnen müßte.

Zum Füllen der Meßkolben gießt man die Flüssigkeit bis nahe unterhalb der Marke ein und fügt den Rest tropfenweise hinzu. In derselben Weise besorgt man auch das Füllen der Meßzylinder.

Die im vorstehenden beschriebenen Apparate zur Maßanalyse werden zur Eichung durch die Kaiserliche Normaleichungskommission zugelassen.

Das Ablesen.

In engen Gefäßen bildet die Oberfläche von Flüssigkeiten keine ebene, sondern stets eine gekrümmte Fläche. Bei den hier für uns in Frage kommenden Flüssigkeiten ist die Krümmung der Oberfläche eine *konkave* (bei Quecksilber dagegen eine *konvexe*). Es rührt dies daher, daß bei wäßrigen Flüssigkeiten die Anziehungskraft des Glases (Adhäsion) auf die Wasserteilchen die Kohäsionskraft, mit der die Wassermoleküle zusammengehalten werden, überwiegt. Diese Anziehung wird sich naturgemäß am kräftigsten

Fig. 61.

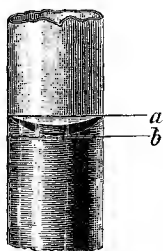
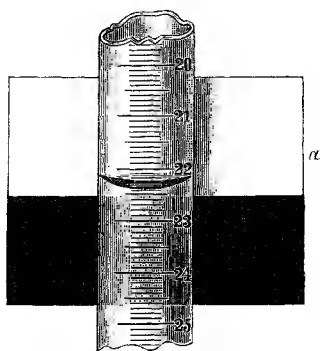


Fig. 62.



an den der Glaswandung zunächst liegenden Schichten geltend machen, weshalb diese am meisten emporgehoben werden. Man erhält daher eine konkav gekrümmte Oberfläche. (Umgekehrt zeigt das Quecksilber eine konvex gekrümmte Oberfläche, weil in der Mitte, der Flüssigkeitssäule die Kohäsionskraft des Quecksilbers am kräftigsten zur Geltung kommt.)

Dieses Verhalten von Flüssigkeiten in engen Röhren ist nun für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Meßgefäßen etwas störend und erfordert daher, um bei maßanalytischen Arbeiten genaue Resultate zu erzielen, eine planmäßige Schulung im Ablesen.

In Fig. 61 zeigt uns die Flüssigkeitssäule an ihrer Oberfläche die oben erwähnte konkave Krümmung. Ein Blick auf die Figur lehrt uns, daß wir zwei Punkte für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes benützen können, nämlich die obere Flüssigkeitsgrenze *a* (den oberen *M e n i s k u s*) und den tiefsten

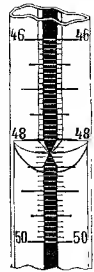
Punkt des konkaven Bogens *b* (den unteren Meniskus). Man hat sich nun ziemlich allgemein dahin verständigt, bei allen wasserhellen oder nur wenig gefärbten Flüssigkeiten stets den unteren Meniskus *b* zum Ablesen zu benützen, und nur bei stark gefärbten und deshalb wenig durchsichtigen Flüssigkeiten, z. B. Chamäleonlösung, Jodlösung u. a., den oberen Rand *a* als Marke zu betrachten. Wie sich jedoch auch der einzelne zu dieser Frage verhalten sollte, absolut notwendig ist es, daß in jedem einzelnen Falle die Ablesungen in der gleichen Weise vorgenommen werden, daß man also in einer Operation nicht etwa einmal den oberen, das andere Mal den unteren Meniskus zum Ablesen benützt. Von Wichtigkeit ist ferner die Stellung, welche das Auge der Flüssigkeits-

Fig. 63.



nicht in gleicher Ebene mit der Flüssigkeitsoberfläche befindet, sind ungenau. Man muß daher bei allen Ablesungen das Auge oder die Bürette so einstellen, daß das Auge möglichst horizontal dem Niveau der Flüssigkeit sich befindet. Sehr zweckmäßig für genaue Ablesungen ist folgende Einrichtung: Man klebt auf einen Streifen weißes Papier einen etwa halb so großen Streifen schwarzes Glanzpapier. Bringt man nun die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiß, das Schwarz nach unten, bis gegen 2—3 mm Entfernung von dem untersten Punkte der Flüssigkeitsoberfläche hinter die Bürette, so spiegelt sich die Oberfläche kohlschwarz gegen den weißen Hintergrund und man hat das genaueste Ablesen (Fig. 62). Ein sehr genaues Ablesen ermöglichen Büretten, welche an der Rückseite mit einem Längsstreifen von Milchglas versehen sind, auf dem ein schmaler farbiger (meist blauer) Längsstreifen angebracht ist. Dieser letztere erscheint an der Oberfläche der

Fig. 64.



Flüssigkeit unterbrochen in der durch Fig. 64 angegebenen Form. Der Schnittpunkt dient als Ablesungsmarke. — Eine andere Erleichterung für das richtige Ablesen sind die sogenannten Schwimmer (Fig. 63). Dies sind zylindrische, hohle Glaskörper, welche, um ein stets senkrechtcs Einstellen derselben zu ermöglichen, an ihrem unteren Ende eine mit Quecksilber gefüllte Kugel tragen. In der Mitte des Glaskörpers ist ein horizontaler Kreis eingeritzt. Diesen Kreis benützt man beim Ablesen als Marke, ohne die über demselben stehende Flüssigkeit zu berücksichtigen. Die Schwimmer ermöglichen ein bequemes Ablesen, indessen zeigen sie manche Übelstände. Sind sie nämlich nicht ganz sorgfältig den Dimensionen der Büretten angepaßt, so können sie zu groben Irrtümern führen. In zu engen Büretten klemmen sie sich, in zu weiten Büretten legen sie sich oft schief oder an die Gefäßwandungen an und zeigen dann nicht mehr richtig, meist auch sinken

Fig. 65.



sie, namentlich beim schnellen Ablassen der Flüssigkeit, nicht gleichmäßig mit dieser nieder, und man muß daher stets eine kurze Zeit verstreichen lassen, ehe man den Stand der Flüssigkeit endgültig vermerkt. Aus allen diesen Gründen wird der Gebrauch dieser Schwimmer immer mehr verlassen.

Was soeben von den Büretten bezüglich des Ablesens gesagt wurde, gilt auch von den Pipetten, Kolben und Maßzylindern. Die Flüssigkeit wird in diese stets so eingefüllt, daß ihr unterer Meniskus bei der Marke entsteht (Fig. 65). In Betreff der Meßkolben ist noch zu erwähnen, daß diese in der Regel auf Eingießen geeicht sind, d. h. daß das Gefäß bis zur Marke wohl das angegebene Volumen faßt, daß man das gleiche Volumen aber nicht wieder erhält, wenn man den Kolben entleert, da geringe Flüssigkeitsmengen stets in den Gefäßen zurückbleiben. Manche Meßkolben besitzen Marken, von denen die untere auf Eingießen, die obere auf Ausgießen geeicht ist.

Volumetrische Lösungen.

Man kann innerhalb gewisser Grenzen zu maßanalytischen Arbeiten jede Flüssigkeit benützen, deren Gehalt genau bekannt ist, es kommt eben weniger darauf an, wieviel die betreffende Flüssigkeit enthält, wenn man nur diesen Gehalt möglichst genau festgestellt hat. Indessen erfordern solche Lösungen für die verschiedenen Bestimmungen umständlichere Berechnungen, welche man sich bei Anwendung sogenannter Normallösungen erspart.

Eine Normallösung enthält in einem Liter das Normalgewicht der betreffenden Substanz. Das Normalgewicht einer Substanz ist die Menge, die unter den gegebenen Bedingungen 8 g Sauerstoff gleichwertig ist.

Statt 8 g Sauerstoff kann man mit annähernder Genauigkeit auch sagen 1 g Wasserstoff. Da aber alle chemischen Rechnungen auf der Grundlage $O = 16$ beruhen, ist die angegebene Erklärung genauer. Das Normalgewicht steht in einem einfachen Verhältnis zu dem Atomgewicht oder Molekulargewicht einer Substanz, was leicht erklärlich ist, da die Zahl 8 ja auch in einem einfachen Verhältnis zu dem Atomgewicht des Sauerstoffs steht. Die Berechnung des Normalgewichts geschieht in den meisten Fällen am einfachsten mit Hilfe des Wasserstoffs.

Einige Beispiele mögen die Erklärung des Begriffes Normalgewicht und die Berechnung erläutern.

Das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs, ClH , ist 36,46.

36,46 g Chlorwasserstoff enthalten 1,01 g Wasserstoff, dem 8 g Sauerstoff gleichwertig sind, also ist das Normalgewicht des Chlorwasserstoffs **36,46 g**.

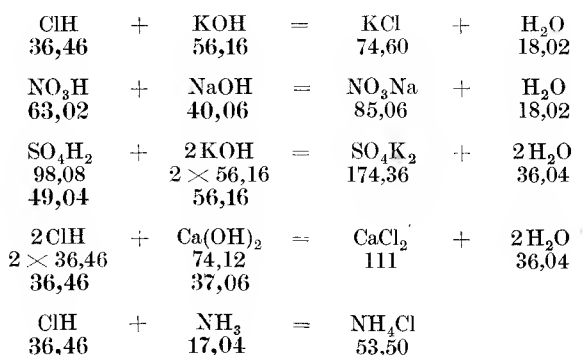
Das Molekulargewicht des Kaliumhydroxyds, KOH, ist 56,16. — 56,16 g Kaliumhydroxyd enthalten zwar 16 g Sauerstoff, sind aber nur 8 g Sauerstoff gleichwertig in allen Fällen, in denen wir Kaliumhydroxyd als Normalsubstanz benützen. Wir erkennen das leicht, wenn wir beachten, daß 56,16 g Kaliumhydroxyd 1,01 g Wasserstoff enthalten, dem 8 g Sauerstoff gleichwertig sind. Das Normalgewicht des Kaliumhydroxyds ist also **56,16 g**.

Das Molekulargewicht der Salpetersäure, NO_3H , ist 63,02. — 63,02 g Salpetersäure enthalten zwar 48 g Sauerstoff, sind aber in den Fällen, wo die Salpetersäure nur als Säure, nicht auch, wie es möglich wäre, als Oxydationsmittel wirkt, nur 8 g Sauerstoff gleichwertig, denn 63,02 g Salpetersäure enthalten 1,01 g Wasserstoff, dem 8 g Sauerstoff gleichwertig sind.

Das Normalgewicht der Salpetersäure ist also in den Fällen, wo die Salpetersäure nur als Säure wirkt, **63,02 g**.

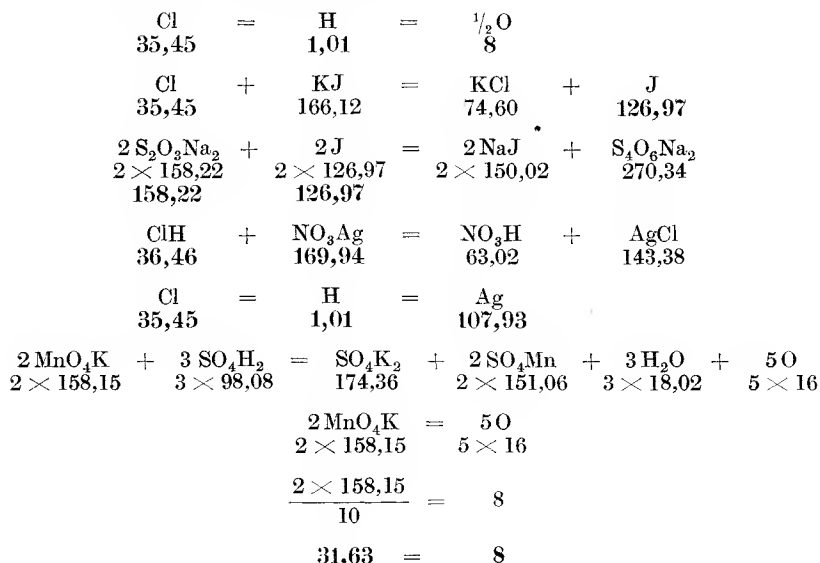
Das Molekulargewicht der Schwefelsäure ist 98,08. — 98,08 g Schwefelsäure enthalten 64 g Sauerstoff, sind aber nur 16 g Sauerstoff gleichwertig, wenn die Schwefelsäure nur als Säure wirkt. Das ergibt sich daraus, daß 98,08 g Schwefelsäure $2 \times 1,01$ g Wasserstoff enthalten, dem 16 g Sauerstoff entsprechen. Das Normalgewicht der Schwefelsäure ist demnach die Hälfte von 98,08 g = **49,04 g**.

Wir finden die Normalgewichte der Säuren und Basen auch leicht, wenn wir die Gleichungen zu Grunde legen, nach denen sie sich gegenseitig neutralisieren.



Es ergibt sich also, daß bei einbasischen Säuren und einsäurigen Basen das Normalgewicht gleich dem Molekulargewicht in Gramm ist, bei zweibasischen Säuren und zweisäurigen Basen ist es gleich der Hälfte des Molekulargewichtes in Gramm.

Bei anderen Normalsubstanzen als Basen und Säuren erfahren wir die Normalgewichte leicht, wenn wir die Menge des bei der Umsetzung hauptsächlich in Wirkung tretenden Stoffes mit der gleichwertigen Menge Wasserstoff oder Sauerstoff vergleichen, z. B.:



Aus den vorstehenden Beispielen ergeben sich folgende Normalgewichte:

| | | | |
|--|---|--------|-------|
| Chlor | = | 35,45 | Gramm |
| Jod | = | 126,97 | " |
| Natriumthiosulfat (wassersfrei) | = | 158,22 | " |
| $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ | = | 248,32 | " |
| Silber | = | 107,93 | " |
| Silbernitrat | = | 169,94 | " |
| Kaliumpermanganat | = | 31,63 | " |

Die Berechnung weiterer Normalgewichte ergibt sich nach den angeführten Beispielen ohne Schwierigkeit.

Außer den $\frac{1}{1}$ -Normallösungen, welche im Liter das Normalgewicht des betreffenden Stoffes enthalten, benützen wir in vielen Fällen $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, die den zehnten Teil des Normalgewichtes im Liter enthalten. Seltener werden $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{100}$ -Normallösungen verwendet, die den entsprechenden Teil des Normalgewichtes im Liter enthalten.

Die maßanalytischen Lösungen sind durchweg und trotz der sorgfältigsten Aufbewahrung größeren oder geringeren Veränderungen ausgesetzt. Ihr Gehalt wird dadurch verändert, und die mit ihnen ausgeführten Bestimmungen würden bei Vernachlässigung dieses Umstandes häufig ungenaue Resultate ergeben. Es ist daher notwendig, von Zeit zu Zeit die Maßflüssigkeiten zu kontrollieren, was mit Hilfe sogenannter *U r s u b s t a n z e n* leicht ausführbar ist.

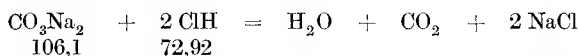
Im nachstehenden sollen die von dem Arzneibuche vorgeschriebenen maßanalytischen Bestimmungen eingeteilt werden in Sättigungsanalysen, jodometrische Analysen und Fällungsanalysen.

Außerdem sollen die vom Arzneibuch nicht mehr vorgesehenen oxydimetrischen Analysen kurz besprochen werden.

I. Sättigungsanalysen.

Dieselben gründen sich darauf, daß Säuren von Alkalien, und umgekehrt Alkalien von Säuren gesättigt werden. Sie sind acidimetrische Analysen, wenn eine Säure durch eine alkalische Probeflüssigkeit, alkalinometrische, wenn ein Alkali durch eine saure Probeflüssigkeit bestimmt wird; erstere sind die häufiger vorkommenden. Das Arzneibuch läßt die Sättigungsanalysen durch zwei Probeflüssigkeiten, *Acidum hydrochloricum volumetricum* und *Liquor Kali caustici volumetricus*, ausführen.

Acidum hydrochloricum volumetricum, Normalsalzsäure, soll im Liter 36,46 g gasförmiger Salzsäure (Chlorwasserstoff, ClH) enthalten. Man erhält diese Flüssigkeit, indem man 145,84 g ($4 \times 36,46$ g) der officinellen 25prozentigen Salzsäure auf 1 Liter auffüllt. Der richtige Gehalt wird daran erkannt, daß 18,85 ccm der Säure genau 1 g frischgeglühtes reines Natriumcarbonat neutralisieren.



Daraus ergibt sich, daß 1 g Natriumcarbonat 0,6873 g ClH sättigen kann, nämlich

$$\begin{array}{l} 106,1 : 72,92 = 1 : x \\ x = 0,6873. \end{array}$$

Da diese Menge Chlorwasserstoff (0,6873 g) in 18,85 ccm enthalten sein soll, so ergibt sich, daß 1 ccm = 0,03646 g ClH enthält.

Da es einerseits schwierig ist, 145,84 g der Salzsäure genau abzuwägen, andererseits die Säure nicht immer ganz genau 25 Proz. Chlorwasserstoff enthält, verfährt man zur Herstellung einer wirklich genauen Normalsalzsäure in folgender Weise:

Man verdünnt 150 g der officinellen Säure mit Wasser zu einem Liter, füllt von dieser etwas zu starken Säure in eine Bürette und titriert damit eine Lösung von 1 g geglähtem Natriumcarbonat (genau gewogen). Als Indikator (s. S. 557) benützt man dabei Methylorange. Weil die Säure etwas zu stark ist, werden wir zur Sättigung nicht genau 18,85 ccm verbrauchen, sondern etwas weniger, vielleicht 18,3 ccm. Dann enthalten diese 18,3 ccm so viel ClH, als in 18,85 ccm einer genauen Normalsalzsäure enthalten sein muß, wir müssen die Säure dann in dem Verhältnis 18,3 : 18,85 verdünnen, auf 183 ccm also 5,5 ccm Wasser zusetzen, oder 971 ccm der zu starken Säure auf 1 Liter mit Wasser auffüllen.

Liquor Kali caustici volumetricus, Normalkalilauge.

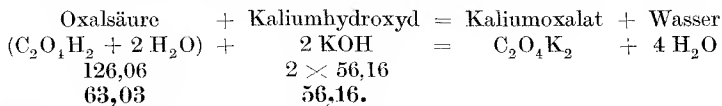
Da es nicht möglich ist, 56,16 g Kaliumhydroxyd genau abzuwägen, weil es ein absolut reines Kaliumhydroxyd kaum gibt, wägt man etwa 65—70 g

käufliches Ätzkali (in Stangen) ab, taucht die einzelnen Stangen ganz kurze Zeit in Wasser, um das auf der Oberfläche befindliche Kaliumcarbonat zu entfernen, und löst die abgespülten Stangen dann in Wasser zu ungefähr einem Liter auf.

Zur Einstellung titriert man 20 ccm dieser zu starken Lauge mit der schon eingestellten Normalsalzsäure.

Angenommen 20 ccm der Lauge verbrauchten 20,8 ccm Normalsalzsäure zur Sättigung, dann erhalten wir eine genaue Normalkalilauge, wenn wir auf je 20 ccm der zu starken Lauge noch 0,8 ccm Wasser hinzufügen, auf je 200 ccm also 8 ccm.

Zur Einstellung und Kontrolle der Normalkalilauge kann man auch reine kristallisierte Oxalsäure als Ursubstanz benützen:



Man löst 6,303 g reiner kristallisierter Oxalsäure in einem 100 ccm-Kölbchen in Wasser zu genau 100 ccm auf und benützt die so erhaltene Normaloxalsäure zur Einstellung der Lauge. Für 20 ccm der Normaloxalsäure wird man weniger als 20 ccm der zu starken Lauge zur Sättigung verbrauchen, vielleicht 19,3 ccm. Dann sind immer 19,3 ccm der Lauge auf 20 ccm, also 965 ccm auf 1000 ccm zu verdünnen.

Aus der Normalsalzsäure und der Normalkalilauge erhält man die $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -Normallösungen durch entsprechende Verdünnung.

An Stelle von Normalsalzsäure kann man in den meisten Fällen auch eine Normal Schwefelsäure benützen, die im Liter 49,04 g SO_4H_2 enthält. An Stelle der Normalkalilauge läßt sich auch Normalnatronlauge mit 40,06 g NaOH im Liter verwenden. Wir wollen deshalb im nachstehenden auch nur immer kurzweg mit Normalsäure und Normalalauge rechnen.

Mit der Normalsäure können wir nun fast alle Basen, mit der Normalalauge fast alle Säuren bestimmen.

Für die praktische Ausführung dieser Analysen ist es nun von Wichtigkeit zu wissen, wann die Sättigung von Basen durch Säuren oder umgekehrt erreicht ist, denn den meist farblosen Reaktionsflüssigkeiten kann man dies nicht ohne weiteres ansehen. Allerdings haben wir in den Reagenspapieren ein Mittel, zu bestimmen, ob eine Flüssigkeit sauer oder alkalisch reagiert, indessen der Gebrauch der Reagenspapiere zu diesem Zwecke ist unbequem und gibt zu Fehlern Veranlassung, weil selbst die geringen Mengen Flüssigkeit, welche bei der Prüfung mit Reagenspapier verbraucht werden, in Rechnung gezogen werden müssen. Es war daher ein sehr glücklicher Gedanke, den zu titrierenden Flüssigkeiten selbst solche Substanzen zuzusetzen, welche durch eine auffallende Veränderung anzeigen, ob eine Sättigung

erfolgt ist oder nicht. Derartige Substanzen nennt man **Indikatoren**. Es sind das Farbsubstanzen, welche durch ihr verschiedenes Verhalten in saurer oder alkalischer Lösung die Beendigung einer Reaktion anzeigen.

Diese Indikatoren sind meist Körper mit mehr oder weniger ausgeprägten **Säureeigenschaften**, d. h. sie bilden mit Alkalien Salze, und diese Salze zeigen eine andere Färbung als die freien Säuren.

Die für die Bestimmungen des Arzneibuches gebrauchten Indikatoren sind namentlich folgende:

1. Phenolphthalein (s. S. 472). Es ist in saurer Lösung farblos, durch die geringsten Mengen von freiem Alkali wird seine Lösung jedoch schön violettrot gefärbt. Dieser sonst sehr brauchbare Indikator kann nicht benützt werden bei Anwesenheit von Ammoniakverbindungen; auch freie Kohlensäure, die sich z. B. bei Bestimmung kohlenaurer Salze stets entwickelt, stört seine Anwendbarkeit. Man benützt eine einprozentige Lösung des Phenolphthaleins in verdünntem Weingeist namentlich zur Bestimmung der Säuren.

2. Jodeosin, ein Verwandter des Phenolphthaleins (s. S. 472) ist in saurer Flüssigkeit gelb und wird alsdann von Äther gelöst. In alkalischer Flüssigkeit ist es prachtvoll rot gefärbt und in Wasser löslich. Es dient als Indikator für die Titration vieler Alkaloide. Man benützt die alkoholische Lösung.

3. Hämatoxylin (s. S. 514) wird aus dem Campecheholzextrakt durch Äther extrahiert. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die wäßrige Lösung des Hämatoxylins wird mit Alkalien violett, mit Säuren gelb. Es dient zur Titration einiger Alkaloide. Man benützt die frisch bereitete alkoholische Lösung.

4. Lackmus. Einer der wichtigsten Indikatoren war früher der **Lackmusfarbstoff** in der Form der Lackmustinktur. Derselbe hat die wertvolle Eigenschaft, sowohl mit Alkalien (blau) als auch mit Säuren (rot) charakteristische Färbungen zu geben, ferner auch für Ammoniakverbindungen brauchbar zu sein. Dagegen zeigt er den Übelstand, daß der Übergang von Rot in Blau und umgekehrt kein schneller ist, sondern durch ein violettes Stadium hindurehgeht; ferner, daß der Farbstoff auch durch freie Kohlensäure gerötet wird. Aus diesem Grunde muß etwa gebildete Kohlensäure bei seiner Benützung durch Kochen entfernt werden.

5. Rosolsäure. Mit diesem Namen bezeichnet man einen Farbstoff (**Corallin**), welcher erhalten wird, wenn man 1 T. Phenol mit 0,66 T. konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit im Dampfbade erhitzt, alsdann 0,7 T. entwässerte Oxalsäure zufügt und auf 125—130° erhitzt. Die Rosolsäure bildet spröde, amorphe, rote Massen mit grünem Metallglanz. Sie zeigt phenolartigen Charakter, d. h. mit ätzenden Basen bildet sie Salze.

Als Indikator wird eine Lösung von 1 T. Rosolsäure in 100 T. Weingeist verwendet. Bringt man etwas von derselben zu einer neutralen oder sauren Flüssigkeit, so wird diese gelb gefärbt; durch Alkalien geht die Färbung in Rot über.

6. Methylorange. Man benützt eine Lösung 1 : 200 in verdünntem Alkohol. Dieser Indikator ist in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit gelb, in mineralaurer Flüssigkeit rot. Man benützt ihn namentlich zur Bestimmung der Alkalien durch starke Säuren (ClH , SO_4H_2). Der besondere Vorteil dieses Indikators besteht darin, daß er durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, auch durch Ammoniaksalze nicht beeinflusst wird, also auch zur Bestimmung von Alkalicarbonaten benützt werden kann.

Die Ausführung der maßanalytischen Arbeiten erfolgt in der Weise, daß man die zu bestimmende Flüssigkeit in ein Kölbchen (Erlenmeyer) bringt, eine stets gleiche Menge des für den einzelnen Fall passenden Indikators hinzufügt und nun, indem man in der einen Hand das Kölbchen hält, mit der anderen Hand aber den Hahn der Burette dirigiert, so viel von der Flüssigkeit zuträufeln läßt, bis die gewünschte Reaktion eintritt. Das

Kölbchen ist dabei sanft zu bewegen. In vielen Fällen zieht man den Gebrauch eines Becherglases dem der Kolben vor und bewirkt dann die Mischung der Flüssigkeit durch Rühren mit einem d ü n n e n Glasstabe, dessen unteres Ende zweckmäßig mit einem kurzen Stückchen Gummischlauch überzogen ist. Vor Beginn jeder Operation und ebenso nach Beendigung derselben hat man den Stand der Probeflüssigkeit in der Bürette genau zu n o t i e r e n ; man darf sich in dieser Beziehung nicht auf sein Gedächtnis verlassen, da dieses nur zu oft versagt. Niemals darf man sich mit e i n e r Bestimmung begnügen; man darf vielmehr die Aufgabe erst dann als gelöst betrachten, wenn mindestens zwei aufeinanderfolgende Bestimmungen das gleiche Resultat geben. Bei geringen Abweichungen nimmt man als Resultat das Mittel der gefundenen Zahlen an.

Bei der Berechnung der g e f u n d e n e n Zahlen ist zu beachten, daß das Arzneibuch bei Flüssigkeiten die zu titrierenden Mengen gewöhnlich a b m e s s e n läßt. Es ist daher zur Berechnung des Prozentgehaltes in diesen Fällen noch eine Umrechnung unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderlich.

Die Berechnung aller maÑanalytischen Bestimmungen wird sehr erleichtert, wenn man nicht mit Dezimalteilen des Grammes rechnet, sondern mit M i l l i g r a m m e n .

S o v i e l G r a m m d a s L i t e r einer Normallösung enthält oder so viel Gramm es entspricht, s o v i e l M i l l i g r a m m e n entspricht e i n K u b i k z e n t i m e t e r .

Die Rechnung mit Milligrammen hat den Vorteil, daß man die Richtigkeit des Ergebnisses durch eine schnelle annähernde Kopfrechnung kontrollieren kann.

a) Bestimmung von Säuren.

| | | |
|---------------------|----------|---|
| 1 cem Normallauge = | 36,46 mg | ClH |
| | 80,97 | „ BrH |
| | 49,04 | „ SO ₄ H ₂ |
| | 63,02 | „ NO ₃ H |
| | 60,04 | „ CH ₃ COOH |
| | 46,02 | „ HCOOH |
| | 163,36 | „ CCl ₃ COOH |
| | 100,08 | „ C ₁₀ H ₁₆ O ₄ (Kampfersäure) |

E s s i g s ä u r e .

1 cem Normallauge = 60,04 mg Essigsäure.

Indikator: *Phenolphthalein*.

1. *Acetum*. 10 cem sollen zur Neutralisation 10 cem Normallauge verbrauchen.

$$10 \times 60,04 \text{ mg} = 600,4 \text{ mg} = 0,6004 \text{ g.}$$

Die in 10 cem enthaltene Menge Essigsäure ist also = 0,6004 g, für 100 cem ergibt sich die Zahl 6,004 g. Der Essig ist also, weil sein spezifisches Gewicht demjenigen des Wassers fast gleichkommt, rund 6prozentig.

2. *Acetum pyrolignosum crudum.* 10 ccm sollen zur Neutralisation mindestens 10 ccm Normallauge verbrauchen; der rohe Holzessig soll also mindestens 6 Proz. Essigsäure enthalten. Siehe *Acetum*.

3. *Acetum pyrolignosum rectificatum.* 10 ccm sollen zur Sättigung nicht weniger als 8,4 und nicht mehr als 9 ccm Normallauge verbrauchen.

$$8,4 \times 60,04 \text{ mg} = 504,336 \text{ mg} = 0,504 \text{ g},$$

$$9,0 \times 60,04 \text{ mg} = 540,36 \text{ mg} = 0,540 \text{ g}.$$

Der rektifizierte Holzessig soll also rund 5,0—5,4 Proz. Essigsäure enthalten.

4. *Acetum Scillae.* 10 ccm sollen 8,0—8,5 ccm Normallauge verbrauchen.

$$8 \times 60,04 \text{ mg} = 480,32 \text{ mg} = 0,480 \text{ g},$$

$$8,5 \times 60,04 \text{ mg} = 510,34 \text{ mg} = 0,510 \text{ g}.$$

Es enthalten 100 ccm *Acetum Scillae* also 4,8—5,1 g Essigsäure.

5. *Acidum aceticum.* 5 ccm einer Mischung aus 1 T. Essigsäure und 9 T. Wasser sollen mindestens 8 ccm Normallauge neutralisieren.

$$8 \times 60,04 \text{ mg} = 480,32 \text{ mg} = 0,48032 \text{ g}.$$

0,5 g der officinellen Essigsäure enthält also 0,48032 g wasserfreier Essigsäure (CH_3COOH), mithin enthalten 100 g davon 96,064 g, die officinelle Essigsäure ist also rund 96prozentig.

6. *Acidum aceticum dilutum.* 5 ccm sollen zur Sättigung 26 ccm Normallauge verbrauchen.

$$26 \times 60,04 \text{ mg} = 1561,04 \text{ mg} = 1,56104 \text{ g}.$$

Diese 1,56104 g Essigsäure sind unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichtes 1,041 für die verdünnte Essigsäure in 5,205 g der letzteren enthalten.

$$5,205 : 1,56104 = 100 : x. \quad x = 29,99.$$

Daher enthalten 100 g *Acidum aceticum dilutum* 29,99 Essigsäure. Die verdünnte Essigsäure ist rund 30prozentig.

Trichloressigsäure.

$$1 \text{ ccm Normallauge} = 163,36 \text{ mg Trichloressigsäure},$$

$$1 \text{ ccm } \quad \quad \quad = 94,48 \text{ mg Monochloressigsäure}.$$

Indikator: *Phenolphthalein*.

Acidum trichloraceticum. Zum Neutralisieren von 1 g zuvor getrockneter Trichloressigsäure sollen nicht mehr als 6,1 ccm Normallauge erforderlich sein.

$$6,1 \times 163,36 \text{ mg} = 996,496 \text{ mg} = 0,9965 \text{ Trichloressigsäure}.$$

Würde das Präparat Monochloressigsäure enthalten, so würde eine größere Menge Lauge verbraucht werden, da 1 g Monochloressigsäure 10,58 ccm Normallauge neutralisiert.

Ameisensäure.

$$1 \text{ ccm Normallauge} = 46,02 \text{ mg Ameisensäure}.$$

Indikator: *Phenolphthalein*.

Acidum formicicum. 5 ccm der officinellen Ameisensäure sollen zur Sättigung 28—29 ccm Normallauge erfordern.

$$28 \times 46,02 \text{ mg} = 1288,56 \text{ mg} = 1,28856 \text{ g},$$

$$29 \times 46,02 \text{ mg} = 1334,58 \text{ mg} = 1,33458 \text{ g}.$$

Unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichtes 1,060—1,063 sind diese Mengen in rund 5,3 g *Acidum formicicum* enthalten. Die Ameisensäure des Arzneibuches ist rund 25prozentig.

Chlorwasserstoff.

1 cem Normallauge = 36,46 mg Chlorwasserstoff.

Indikator: *Phenolphthalein*.

Acidum hydrochloricum. 5 cem sollen zur Sättigung 38,5 cem Normallauge erfordern.

$$38,5 \times 36,46 \text{ mg} = 1403,71 \text{ mg} = 1,40371 \text{ g.}$$

Diese 1,40371 g ClH sind in 5 cem = 5,62 g Acidum hydrochloricum enthalten, daher ist die Salzsäure des Arzneibuches 24,98prozentig oder rund 25prozentig.

Bromwasserstoff.

1 cem Normallauge = 80,97 mg Bromwasserstoff.

Indikator: *Phenolphthalein*.

Acidum hydrobromicum. 5 cem sollen zur Sättigung 18,7 cem Normallauge verbrauchen.

$$18,7 \times 80,97 \text{ mg} = 1514,139 \text{ mg} = 1,514139 \text{ g.}$$

Diese 1,514139 g BrH sind in 5 cem = 6,04 g Bromwasserstoffsäure enthalten, daher enthält die Bromwasserstoffsäure des Arzneibuches 25,06 Proz. BrH.

Salpetersäure.

1 cem Normallauge = 63,02 mg Salpetersäure.

Indikator: *Phenolphthalein*.

Acidum nitricum. 5 cem Salpetersäure sollen zur Neutralisation 22,9 cem Normallauge erfordern.

$$22,9 \times 63,02 \text{ mg} = 1443,158 \text{ mg} = 1,443158 \text{ g.}$$

Diese Menge von 1,443158 g NO_3H ist in 5 cem = 5,765 g *Acidum nitricum* enthalten, daher ist letztere 25prozentig.

$$5,765 : 1,443158 = 100 : x, \quad x = 25,03.$$

Kampfersäure.

1 cem Normallauge = 100,08 mg Kampfersäure,

(Kampfersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ — Molekulargewicht 200,16 — ist zweibasisch.)

• Indikator: *Phenolphthalein*.

Acidum camphoricum. 1 g Kampfersäure soll 10 cem Normallauge sättigen.

$$10 \times 100,08 \text{ mg} = 1000,8 \text{ mg} = 1,0008 \text{ g.}$$

Die Kampfersäure soll also genau die berechnete Menge an Normallauge verbrauchen und somit völlig rein sein.

b) Bestimmung von Basen.

Bei den im nachstehenden zu besprechenden alkalimetrischen Bestimmungen bedient man sich mit Vorteil des *Methylorange* als Indikator. Man fügt zu der alkalischen Flüssigkeit 5—6 Tropfen einer einprozentigen alkoholischen Methylorangelösung und fügt in der Kälte Normalsäure unter Umschwenken hinzu, bis die gelbe Färbung eben in Nelkenrot übergeht. Das Methylorange hat den Vorteil, daß es von Kohlensäure nicht beeinflusst wird, man braucht sich also bei der Bestimmung von Alkalicarbonaten durch die entweichende Kohlensäure nicht stören zu lassen. Wichtig ist nur, daß man kalte Lösungen anwendet, in heißen Lösungen ist der Indikator

unbrauchbar. Durch schwache Säuren wie Essigsäure, wird Methylo-
orange nicht gerötet.

Bei der Bestimmung von Kaliumhydroxyd, Natrium-
hydroxyd und Calciumhydroxyd läßt sich auch Phenol-
phtalein als Indikator verwenden.

| |
|----------------------------------|
| 1 ccm Normalsäure = 56,16 mg KOH |
| 40,06 „ NaOH |
| 37,06 „ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |
| 17,04 „ NH_3 |
| 69,15 „ CO_3K_2 |
| 100,16 „ CO_3HK |
| 53,05 „ CO_3Na_2 |
| 37,03 „ CO_3Li_2 |

Calciumhydroxyd.

1 ccm Normalsäure = 37,06 mg Calciumhydroxyd ($\frac{1}{2}$ von 74,12).

Indikator: *Methylorange* oder *Phenolphthalein*.

Aqua Calcariae. 100 ccm Kalkwasser sollen nicht weniger als 4,0 und nicht
mehr als 4,5 ccm Normalsäure zur Neutralisation verbrauchen.

$$4 \times 37,06 \text{ mg} = 148,24 \text{ mg} = 0,14824 \text{ g},$$

$$4,5 \times 37,06 \text{ mg} = 166,77 \text{ mg} = 0,16677 \text{ g}.$$

100 ccm Kalkwasser sollen also 0,148—0,167 g Calciumhydroxyd enthalten.

Ammoniak.

1 ccm Normalsäure = 17,04 mg Ammoniak.

Indikator: *Methylorange* (oder *Rosolsäure*).

Liquor Ammonii caustici. 5 ccm sollen zur Sättigung 28—28,2 ccm Normal-
säure verbrauchen.

$$28,0 \times 17,04 \text{ mg} = 477,120 \text{ mg} = 0,47712 \text{ g},$$

$$28,2 \times 17,04 \text{ mg} = 480,528 \text{ mg} = 0,480528 \text{ g}.$$

5 ccm Liq. Ammonii caustici = 4,8 g. 100 g enthalten demnach 9,94 — 10,01 g NH_3 .

Kaliumhydroxyd.

1 ccm Normalsäure = 56,16 mg Kaliumhydroxyd.

Indikator: *Methylorange* oder *Phenolphthalein*.

Kali causticum fusum. Zum Neutralisieren von 10 ccm einer Lösung von
5,6 g Kaliumhydroxyd in Wasser zu 100 ccm aufgefüllt sollen mindestens 9 ccm
Normalsäure erforderlich sein.

$$9 \times 56,16 \text{ mg} = 505,44 \text{ mg} = 0,50544 \text{ g}.$$

0,50544 g KOH sollen in 0,56 g Kali causticum enthalten sein, in 100 g also min-
destens 90,26 g.

Kaliumcarbonat.

1 ccm Normalsäure = 69,15 mg Kaliumcarbonat ($\frac{1}{2}$ von 138,3).

Indikator: *Methylorange*.

Kalium carbonicum. 1 g soll mindestens 13,7 ccm Normalsäure zur Sättigung
verbrauchen.

$$13,7 \times 69,15 \text{ mg} = 947,355 \text{ mg} = 0,947355 \text{ g}.$$

100 g *Kalium carbonicum* sollen also mindestens 94,7355 g (rund 95 Proz.) CO_3K_2 enthalten.

Kalium carbonicum crudum. 1 g soll zur Sättigung mindestens 13 cem Normalsäure verbrauchen.

$$13 \times 69,15 \text{ mg} = 898,95 \text{ mg} = 0,89895 \text{ g.}$$

100 g *Kalium carbonicum crudum* sollen also mindestens 89,895 g (rund 90 Proz.) CO_3K_2 enthalten.

K a l i u m b i c a r b o n a t.

1 cem Normalsäure = 100,16 mg Kaliumbicarbonat.

Indikator: *Methylorange*.

Kalium bicarbonicum. Zur Neutralisation von 1 g Kaliumbicarbonat sollen 10 cem Normalsäure erforderlich sein.

$$10 \times 100,16 \text{ mg} = 1000,6 \text{ mg} = 1,0016 \text{ g.}$$

Es soll also die berechnete Menge an Normalsäure verbraucht werden und das Salz somit völlig rein sein.

N a t r i u m c a r b o n a t.

1 cem Normalsäure = 53,05 mg Natriumcarbonat ($\frac{1}{2}$ von 106,1).

Indikator: *Methylorange*.

Natrium carbonicum. 1 g Natriumcarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 7 cem Normalsäure erfordern.

$$7 \times 53,05 \text{ mg} = 371,35 \text{ mg} = 0,37135 \text{ g.}$$

100 g *Natrium carbonicum* sollen also 37,135 g (rund 37 Proz.) wasserfreies CO_3Na_2 enthalten. 37,06 Proz. ist die berechnete Menge für chemisch reines $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$.

Natrium carbonicum siccum. 1 g desselben soll zur Sättigung nicht weniger als 14 cem Normalsäure verbrauchen.

$$14 \times 53,05 \text{ mg} = 742,7 \text{ mg} = 0,7427 \text{ g.}$$

100 g *Natrium carbonicum siccum* sollen also nicht weniger als 74,27 wasserfreies CO_3Na_2 enthalten.

L i t h i u m c a r b o n a t.

1 cem Normalsäure = 37,03 mg Lithiumcarbonat ($\frac{1}{2}$ von 74,06).

Indikator: *Methylorange*.

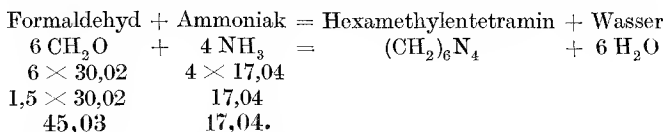
Lithium carbonicum. 0,5 g des bei 100° getrockneten Salzes sollen nicht weniger als 13,4 cem Normalsäure zur Sättigung erfordern.

$$13,4 \times 37,03 \text{ mg} = 496,202 \text{ mg} = 0,496202 \text{ g.}$$

100 g sollen also mindestens 99,24 g (rund 99 g) CO_3Li_2 enthalten.

G e h a l t s b e s t i m m u n g d e r F o r m a l d e h y d l ö s u n g.

Formaldehydum solutum. Bringt man die wäßrige Lösung des Formaldehyds mit wäßrigem Ammoniak zusammen, so entsteht nach folgender Gleichung Hexamethylentetramin (s. S. 337):



Ist Ammoniak im Überschuß vorhanden, so wird natürlich nur die zur Bildung des Hexamethylentetramins erforderliche Menge Ammoniak

verbraucht werden, der Rest bleibt als freies Ammoniak übrig. Kennt man die Menge des ursprünglich vorhandenen Ammoniaks, so wird sich die Menge des gebildeten Hexamethylentetramins und damit die Menge des vorhanden gewesenen Formaldehyds berechnen lassen, wenn man die Menge des nach vollzogener Reaktion noch vorhandenen freien Ammoniaks bestimmen kann. Das Arzneibuch läßt die Bestimmung wie folgt ausführen:

„Werden 5 cem Formaldehydlösung in ein Gemisch aus 20 cem Wasser und 10 cem Ammoniakflüssigkeit eingetragen, und wird diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen, so müssen, nach Zusatz von 20 cem Normalsalzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 cem Normalkalilauge verbraucht werden.“

Wir müssen uns zum Verständnis dieser Bestimmung genau und ziffernmäßig klar machen, was wir mit diesen Operationen ausführen:

Wir mischen 20 cem Wasser mit 5 cem Formaldehydlösung, deren Gehalt wir nicht kennen, und fügen 10 cem Ammoniakflüssigkeit hinzu. Diese 10 cem Ammoniakflüssigkeit erfordern zur Sättigung 56,4 cem Normalsäure (s. S. 561). Wir lassen die Flüssigkeit im wohl verstopften Glasstöpselglase 1 Stunde lang stehen, damit die angegebene Reaktion vollständig zu Ende geführt werden kann. Dann fügen wir 20 cem Normalsalzsäure zu. Durch diesen Zusatz wird alles noch vorhandene freie Ammoniak neutralisiert, und die Lösung enthält nunmehr einen Überschuß von freier Salzsäure, welcher nach Zusatz von Rosolsäure durch Normalkalilauge bestimmt wird. Bei Anwendung von Rosolsäure als Indikator (nicht aber auch bei anderen Indikatoren) braucht man auf das in der Lösung befindliche Hexamethylentetramin keine Rücksicht zu nehmen. Die an Hexamethylentetramin gebundene Salzsäure läßt sich (Rosolsäure als Indikator) so titrieren, als ob sie im freien Zustande vorhanden wäre.

Berechnung. Es wurden angewandt 5 cem (= 5,4 g) Formaldehydlösung und 10 cem Ammoniakflüssigkeit.

Die 10 cem Ammoniakflüssigkeit würden, wenn keine Formaldehydlösung zugesetzt wäre, 56,4 cem Normalsäure zur Sättigung verbrauchen. Durch den Formaldehyd ist ein Teil des Ammoniaks gebunden, und zwar soll so viel Ammoniak verschwunden sein, daß wir nach Zusatz von 20 cem Normalsäure mindestens 4 cem Normallauge zur Sättigung der überschüssigen Säure nötig haben. Es soll also höchstens noch so viel Ammoniak vorhanden sein, als 16 cem Normalsäure entspricht, damit soll so viel Ammoniak verschwunden sein, als $56,4 - 16 \text{ cem} = 40,4 \text{ cem}$ Normalsäure entspricht. Da nun jeder Kubikzentimeter Normalsäure 17,04 mg NH_3 entspricht und 17,04 mg NH_3 von 45,03 mg Formaldehyd gebunden werden, so ergibt sich die Menge des Formaldehyds durch Multiplikation von 40,4 mit 45,03 mg

$$40,4 \times 45,03 \text{ mg} = 1819,212 \text{ mg} = 1,819212 \text{ g } \text{CH}_2\text{O}.$$

1,819 g CH_2O sollen in 5 cem = 5,4 g Formaldehydlösung enthalten sein. 100 g der Lösung sollen also 33,69 g CH_2O enthalten.

Die Menge des Formaldehyds ergibt sich also, wenn wir die Differenz zwischen der nachträglich zugesetzten Normalsäure und der zum Zurücktitrieren nötigen Normallauge von der für das angewandte NH_3 nötigen Menge Säure abziehen und den Rest mit 45,03 mg multiplizieren. Da die Menge der für 10 cem Ammoniakflüssigkeit nötigen Normalsäure nach dem Arzneibuch zwischen 56 und 56,4 cem schwanken darf, so ist eine vorhergehende Titration der Ammoniakflüssigkeit erforderlich, und die gefundene Zahl in die Rechnung einzusetzen.

Säurezahl, Esterzahl, Verseifungszahl.

Säurezahl, S.-Z., ist die Anzahl der Milligramme Kaliumhydroxyd (KOH), die zur Neutralisation der freien Säuren in 1 Gramm der Substanz (Wachs, Fett, Harz etc.) nötig sind.

Esterzahl, E.-Z., ist die Anzahl der Milligramme Kaliumhydroxyd (KOH), die zur Zerlegung der in 1 Gramm der Substanz enthaltenen Ester nötig sind.

Verseifungszahl, V.-Z., ist die Anzahl der Milligramme Kaliumhydroxyd (KOH), die zur Neutralisation der freien Säuren und zur Zerlegung der Ester in 1 Gramm der Substanz nötig sind. Die Verseifungszahl ist also die Summe von Säure- und Esterzahl. Dabei kann von den letzteren die eine = Null sein, so daß dann die Verseifungszahl mit der anderen zusammenfällt.

Wir bestimmen Säure-, Ester- und Verseifungszahl in solchen Fällen, wo es nicht möglich ist, die Menge der Säure oder Ester genau festzustellen, weil wir die chemische Zusammensetzung der Säuren und Ester nicht genau kennen, oder weil wir es häufig mit Gemischen verschiedener Säuren und Ester zu tun haben und uns das Mischungsverhältnis nicht bekannt ist. Stoffe, bei denen es nicht, oder nur sehr schwer möglich ist, die vorhandenen Säuren oder Ester quantitativ zu bestimmen, sind besonders die Wachsorten, die Fette und fette Öle, die Harze, Balsame und einige ätherische Öle. In all diesen Fällen gibt aber die Säure-, Ester- und Verseifungszahl einen wertvollen Anhalt zur Beurteilung der Reinheit dieser Stoffe.

Da die genannten Körper in Wasser unlöslich, meist aber in Alkohol löslich sind, benützen wir zur Bestimmung alkoholische Lösungen und eine alkoholische Kalilauge. Im Prinzip können wir dazu eine Kalilauge von beliebigem Gehalt verwenden. Bei häufig wiederkehrenden Bestimmungen dieser Art erleichtert man sich die Rechnung, wenn man eine alkoholische Kalilauge verwendet, die genau 25 oder 30 g KOH im Liter, im Kubikzentimeter also 25 oder 30 mg KOH enthält und außerdem eine auf diese Lauge genau eingestellte Salzsäure.

Das Arzneibuch läßt, um im System der Normallösungen zu bleiben, eine alkoholische Halbnormalkalilauge und eine Halbnormalsalzsäure anwenden. Letztere wird einfach durch Verdünnen von Normalsalzsäure mit gleichen Raumteilen Wasser hergestellt.

Die alkoholische Halbnormalkalilauge soll im Liter das halbe Normalgewicht an KOH, also $56,16 : 2 = 28,08$ g KOH im Liter enthalten.

Zur Herstellung der Lauge löst man etwa 35 g durch kurzes Eintauchen in Wasser abgespültes Ätzkali in Stangen in etwa 30–40 ccm Wasser und gießt die Lösung in etwa 950 ccm Alkohol von 96 Proz. Die Lösung, die in

einem gewöhnlichen Glaskolben hergestellt wird (Meßkolben ist nicht nötig), wird nach 24stündigem Stehen von dem ausgeschiedenen Kaliumcarbonat abfiltriert und nun mit Halbnormalsalzsäure eingestellt und auf den richtigen Gehalt mit Alkohol verdünnt (vgl. Einstellung der wäßrigen Normallauge).

Ein Kubikzentimeter Halbnormalkalilauge enthält 28,08 mg Kaliumhydroxyd (KOH).

Die Ausführung der Bestimmungen soll an einigen Beispielen erläutert werden.

Cera. a) Säurezahl. 3 g Wachs werden in einem Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt mit etwa 50 ccm Alkohol durch Erwärmen gemischt, einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt und dann aus einer Bürette $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge unter Umschütteln bis zur Rotfärbung zufließen gelassen.

Angenommen, es seien 2,1 ccm der Lauge verbraucht. Da 1 ccm der Lauge 28,08 mg KOH enthält, sind für die in 3 g Wachs enthaltene freie Säure (größtenteils Cerotinsäure) $2,1 \times 28,08 \text{ mg} = 58,968 \text{ mg}$ KOH verbraucht worden, für 1 g Wachs also $58,968 : 3 = 19,65 \text{ mg KOH}$. S.-Z. = 19,65.

b) Esterzahl. Nach der Neutralisation der freien Säuren läßt man weiter 20 ccm $\frac{1}{2}$ n-Lauge zufließen und erhitzt nun das Kölbchen mit aufgesetztem Rückflußkühler (als solcher kann ein etwa 5 mm weites und $1\frac{1}{2}$ m lauges Glasrohr, Steigrohr, dienen) eine halbe Stunde lang im Wasserbade unter sehr häufigem Umschütteln. Dann läßt man aus einer Bürette $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure unter Umschütteln bis zur Entfärbung zufließen. Angenommen, es seien hierzu 12,1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure nötig. Diese Menge ist von 20 ccm abzuziehen, und der Rest gibt dann mit 28,08 multipliziert die Anzahl der Milligramme KOH an, die zur Zerlegung der Ester in 3 g Wachs erforderlich waren.

$$20 - 12,1 = 7,9. \quad 7,9 \times 28,08 = 221,832$$

$$1 \text{ g Wachs} = 221,832 : 3 = 73,94 \text{ mg KOH. E.-Z.} = 73,94.$$

$$\text{V.-Z.} = \text{S.-Z.} + \text{E.-Z.} = 19,65 + 73,94 = 93,59.$$

Die Säurezahl sowohl des weißen als des gelben Waxes soll 18,53—24,14, die Esterzahl 73—75,8 sein. Verfälschung mit Mineralwachs (Paraffin, Ceresin) erniedrigt S.-Z. und E.-Z., Talg erniedrigt S.-Z., erhöht E.-Z., ebenso Japanwachs. Stearinsäure erhöht S.-Z., erniedrigt E.-Z.

Colophonium. Säurezahl = Verseifungszahl. 1 g Kolophonium wird in 25 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, dann Phenolphthaleinlösung hinzugefügt und mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert.

Kolophonium besteht im wesentlichen aus dem Anhydrid der Abietinsäure und amorpher Abietinsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Durch Auflösen in überschüssiger Lauge wird abietinsaures Kalium gebildet. Der Überschuß an KOH wird mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurücktitriert. Angenommen, es seien 19,1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Säure nötig gewesen, so ergibt sich, da 1 g Kolophonium und 25 ccm $\frac{1}{2}$ n-Lauge angewandt, die Säurezahl durch die Rechnung: $(25,0 - 19,1) \times 28,08 = 5,9 \times 28,08 = 165,672$.

Die S.-Z. des Kolophoniums soll 151,6—179,7 sein.

Balsamum Peruvianum. a) Verseifungszahl. 1 g Perubalsam wird in 20 ccm Weingeist gelöst, 50 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge zugesetzt und die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erhitzt (Rückflußkühler oder Steigrohr). Dann verdünnt man die Flüssigkeit mit etwa 300 ccm Wasser, fügt Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Angenommen, es seien 40,6 ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure verbraucht, so ergibt sich die Verseifungszahl durch die Rechnung: $(50 - 40,6) \times 28,08 = 9,4 \times 28,08 = 263,952$.

Die V.-Z. des Perubalsams soll nicht unter 224,64 sein.

b) Bestimmung des Cinnamens und dessen Verseifungszahl. Das Cinnamin (Benzoesäure-Benzylester und Zimtsäurebenzylester) wird gewichtsanalytisch bestimmt.

Man bringt in ein Arzneiglas von 100—150 g 3 g Perubalsam, 5 g Natronlauge und 60 g Äther, schüttelt kräftig durch und läßt absetzen. Dann wird ein auf der Analysenwaage gewogenes trockenes Kölbchen von etwa 100 cem Inhalt auf der Trierwaage tariert und in dasselbe 51,5 g des Äthers hineinfiltiert. Der Äther wird abdestilliert oder verdampft, das Kölbchen unter wiederholtem Einblasen von Luft (mit Gummiball) einige Zeit auf dem Wasserbade oder im Trockenschrank bis 100° erwärmt und nach dem Erkalten genau gewogen. Die Gewichtszunahme ergibt den Gehalt an Cinnamein in 2,5 g Perubalsam. [51,5 g des Äthers sind (unter Berücksichtigung der Gewichtszunahme durch das Cinnamein um durchschnittlich 1,5 g) = $\frac{5}{6}$ von 3 g also = 2,5 g Perubalsam.] Die Menge des Cinnameins aus 2,5 g Perubalsam soll mindestens 1,4 g = 56 Proz. betragen.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl (= Esterzahl) wird das Cinnamein in 25 cem Weingeist gelöst, 25 cem alkoholische $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge zugesetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erhitzt (Rückfußkühler oder Steigrohr). Nach Zusatz von Phenolphthaleinlösung wird mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Angenommen, es seien 1,446 g Cinnamein gefunden und 12,8 cem $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure beim Zurücktitrieren verbraucht, so ergibt sich die Verseifungszahl durch die Rechnung

$$\frac{(25-12,8) \times 28,08}{1,446} = \frac{12,2 \times 28,08}{1,446} = \frac{342,576}{1,446} = 236,9.$$

Die Verseifungszahl (Esterzahl) des Cinnameins soll nicht unter 236,6 sein.

Balsamum Copaivae. Säurezahl 75,8—84,24, Esterzahl höchstens 8,4.

Balsamum toltutanum. Säurezahl 112,32—168,48, Verseifungszahl 154,44 bis 190,94.

Oleum Jecoris Aselli. Verseifungszahl mindestens 196,58.

Oleum Lavendulae. Verseifungszahl mindestens 84,24.

Bestimmung von Alkaloiden in Drogen und galenischen Präparaten.

Alkaloide lassen sich, weil sie Basen sind und mit Säuren Salze bilden, mit wenigen Ausnahmen alkalimetrisch bestimmen. Hierzu müssen die Alkaloide als freie Basen vorliegen. In den Drogen und den daraus hergestellten galenischen Präparaten (Extrakten und Tinkturen) sind die Alkaloide meist in Form von Salzen organischer Säuren, seltener in freiem Zustande enthalten. Durch Alkalien, Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat oder Ammoniak, werden die Alkaloidsalze zerlegt und die nun freien Alkaloide können durch ein geeignetes Lösungsmittel ausgezogen (ausgeschüttelt) werden. Hierfür wählt man Flüssigkeiten, die mit Wasser nicht mischbar sind, meist Äther oder Chloroform oder ein Gemisch beider. Bei Opium und Opiumpräparaten wird das zu bestimmende Morphin nicht ausgeschüttelt, sondern unlöslich abgeschieden.

Aus der ätherischen oder chloroformhaltigen Lösung können die Alkaloide durch säurehaltiges Wasser wieder ausgeschüttelt werden, indem sie in Wasser lösliche, in Äther und Chloroform unlösliche Salze bilden. Bei dieser Ausschüttelung mit säurehaltigem Wasser bleiben harzige Stoffe, Fette und Öle in dem Äther oder Chloroform zurück.

Benützt man zum Ausschütteln bekannte Mengen von Säuren, so kann man durch Zurücktitrieren mit Lauge den Überschuß an Säure bestimmen und aus der Differenz zwischen der angewandten und der überschüssigen Säure die Menge der Alkaloide berechnen (m a ß a n a l y t i s c h e Bestimmung). Setzt man durch Zusatz von Alkalien zu der säurehaltigen wäßrigen Lösung die Alkaloide wieder in Freiheit, so kann man sie mit reinem Äther (oder einer Mischung von Äther und Chloroform) von neuem ausschütteln und sie durch Verdunstenlassen des Äthers in wägbarer Form gewinnen (g e w i c h t s a n a l y t i s c h e Bestimmung).

Bei der m a ß a n a l y t i s c h e n Bestimmung ist es von Wichtigkeit, daß Ammoniak und flüchtige Aminbasen, die in Äther und Chloroform ebenfalls löslich sind, vor dem Ausschütteln mit säurehaltigem Wasser entfernt werden, was durch Abdunsten des Äthers (oder der Äther-Chloroformmischung) bis auf etwa die Hälfte erreicht wird.

Als Indikator benützt man bei den meisten Alkaloiden Jodeosin. Schüttelt man säurehaltiges Wasser, dem einige Tropfen Jodeosinlösung zugesetzt sind, mit Äther, so wird das vorher schwach gefärbte Wasser vollkommen entfärbt, da der Äther das Jodeosin aufnimmt. Läßt man dann Lauge zufließen und schüttelt kräftig durch, so bleibt das Wasser solange ungefärbt, wie noch freie Säure vorhanden ist. Der geringste Überschuß an Alkali veranlaßt die Bildung des in Wasser mit roter Farbe löslichen Alkalisalzes des Jodeosins, und das Wasser färbt sich rot.

Bei der Titration der Chinaalkaloide wird Haematoxylin als Indikator verwendet. Das Arzneibuch läßt für die Titrationen $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure und $\frac{1}{100}$ -Normalkalilauge verwenden. An Stelle der letzteren kann man aber ebensogut auch $\frac{1}{10}$ -Normal-lauge anwenden.

Als Beispiel sei die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Ipecacuanhawurzel gewählt, die etwas anders als nach der Methode des Arzneibuches auszuführen ist, da letztere zu niedrige Resultate liefert.

6 g gepulverte Ipecacuanhawurzel bringt man in ein trockenes Arzneiglas (125 g oder 150 g), fügt 60 g Äther und nach dem Umschütteln 5 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt kräftig durch. Das Gemisch läßt man unter wiederholtem Schütteln 2–3 Stunden stehen. Dann fügt man 5–10 cem Wasser hinzu und schüttelt kräftig, wodurch sich das Pulver fest zusammenballt. Von dem Äther gießt man dann durch ein Faltenfilter 50 g in ein Kölbchen von etwa 200 cem Inhalt ab und verdunstet den Äther auf dem Wasserbade bis auf etwa die Hälfte. Den zurückbleibenden Äther bringt man in einen Scheidetrichter von etwa 150–200 cem Inhalt (Fig. 66*), wobei man das Kölbchen mit etwas Äther nachspült. Dann bringt man 10 cem $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure und 10 cem Wasser in den Scheidetrichter und schüttelt damit den Äther durch. Nachdem die Flüssigkeiten sich wieder getrennt haben, läßt man die wäßrige Schicht in ein Arzneiglas von 200 g ablaufen und spült dabei mit einigen Kubikzentimetern Wasser das Ablaufrohr nach, indem man das Wasser in den Scheidetrichter gießt und es gleich wieder ablaufen läßt, ohne es mit dem Äther durchzuschütteln. Darauf schüttelt man den Äther noch zweimal mit je etwa 10 cem Wasser aus und läßt auch dieses in das Arzneiglas laufen.



Dann verdünnt man den Inhalt des Arzneiglases mit Wasser auf etwa 100 cem, fügt einige Tropfen Jodeosinlösung hinzu und soviel Äther, daß dieser nach dem Durchschütteln eine etwa 1 cm hohe Schicht bildet. Dann läßt man unter häufigem Durchschütteln (das Glas wird dabei mit einem Korkstopfen verschlossen) aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ -Normallauge zufließen, bis die wäßrige Flüssigkeit eben gerötet erscheint. Hierzu sollen nicht mehr als 6 cem $\frac{1}{10}$ -Normallauge erforderlich sein.

Berechnung. Bei diesem Verfahren wird bestimmt: das Emetin, $C_{30}H_{44}N_2O_4$ (Molekulargewicht 496, Normalgewicht 248 g) und das Cephaelin, $C_{28}H_{40}N_2O_4$ (Molekulargewicht 468, Normalgewicht 234 g). Das Psychotrin wird nicht mitbestimmt, weil es in Äther unlöslich ist. Da in der Ipecacuanhawurzel mehr Emetin als Cephaelin enthalten ist, kann man als mittleres Normalgewicht der beiden Alkaloide 245 g annehmen. 1 cem $\frac{1}{10}$ -Normalsäure entspricht dann 24,5 mg Alkaloid (Emetin + Cephaelin). Angewandt sind 6 g der Wurzel + 60 g Äther. Weiterverarbeitet werden 50 g Äther = 5 g Wurzel. Ausgeschüttelt wird mit 10 cem $\frac{1}{10}$ -Normalsäure, zum Zurücktitrieren dürfen 6 cem $\frac{1}{10}$ -Normallauge verbraucht werden. Die Differenz = 4 gibt mit 24,5 mg multipliziert die Alkaloidmenge in 5 g Wurzel an: $4 \times 24,5 \text{ mg} = 98 \text{ mg}$.

100 g Ipecacuanhawurzel sollen $20 \times 98 \text{ mg} = 1,96 \text{ g}$, also rund 2 g Alkaloid, Emetin + Cephaelin enthalten.

Gewichtsanalytische Bestimmung. 7 g der gepulverten Ipecacuanhawurzel werden mit 70 g Äther und 5 g Ammoniakflüssigkeit wie vorher behandelt. 60 g des Äthers werden dann in einen Scheidetrichter gebracht, erst mit etwa 5 cem

*) Der Scheidetrichter darf kein langes Ausflußrohr tragen, wie es bei den sogen. Tropftrichtern der Fall ist. Letztere sind ungeeignet. Das Ausflußrohr wird zweckmäßig schräg abgeschliffen.

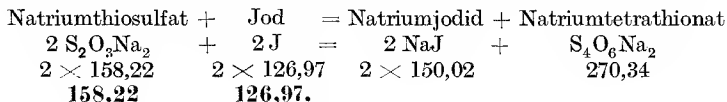
verdünnter Salzsäure und 5 ccm Wasser ausgeschüttelt und nachher zweimal mit je etwa 10 ccm Wasser. Die in einem Arzneiglase vereinigten Ausschüttelungen werden mit 5 g Ammoniakflüssigkeit und 60 g Äther durchgeschüttelt. Wenn sich die Flüssigkeiten wieder getrennt haben, filtriert man in ein auf der analytischen Wage gewogenes Becherglas von etwa 100 ccm Inhalt auf der Tarierwage 50 g des Äthers, verdunstet den Äther auf dem Wasserbade, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt. Der Rückstand ist das Alkaloid aus 5 g der Wurzel. Das Gewicht soll mindestens 0,1 g betragen = 2 Proz. Alkaloid.

Extractum Hydrastis fluidum. Man dampft 15 g des Extrakts bis auf etwa 5 g ein, löst den Rückstand in etwa 10 ccm Wasser, fügt 10 g Petroleumbenzin, 50 g Äther und 5 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt während einer Stunde häufig um. Von den Alkaloiden, Berberin und Hydrastin, geht das Hydrastin in die Äther-Benzinmischung. Von dieser klaren Lösung filtriert man 50 g (= $\frac{5}{6}$ der Gesamtmenge) ab. Diese schüttelt man mit 10 ccm einer 5prozentigen Salzsäure. Man trennt die saure Flüssigkeit mittels eines Scheidetrichters ab, wäscht die Ätherschicht zweimal mit je 5 ccm Wasser, welche man der Hauptmenge der sauren Flüssigkeit zufügt. Man übersättigt letztere mit Ammoniakflüssigkeit, fügt 50 g Äther hinzu, schüttelt gut durch und filtriert 40 g der klaren Ätherschicht in ein gewogenes trockenes Becherglas. Man verdunstet den Äther und trocknet das hinterbleibende Alkaloid bei 100°. Das Gewicht soll mindestens 0,2 g betragen. Die zweimalige Ausschüttelung erfolgt, um das Alkaloid rein zu erhalten. — Die 40 g der Ätherschicht entsprechen $\frac{4}{5}$ des gesamten zweiten Auszuges. Die gefundene Alkaloidmenge ist also zunächst um den vierten Teil zu erhöhen. Hat man also 0,2 g gewogen, so würde der gesamte zweite Auszug tatsächlich 0,25 g enthalten haben. Da aber von dem ersten Auszuge nur $\frac{5}{6}$ verarbeitet wurden, so ist diese Menge um den fünften Teil zu erhöhen. Der gesamte erste Auszug würde also 0,3 g Alkaloide enthalten haben. Da diese Menge in 15 g des Extraktes enthalten sein soll, so berechnet sich für dieses ein Mindestgehalt von 2 Proz. Hydrastin, $15 : 0,3 = 100 : x$, $x = 2$.

Extractum Opii. Man löst 3 g Opiumextrakt in 40 g Wasser und fügt 2 g Natrium-salicylatlösung (1 = 2) hinzu. Es fällt jetzt Narcotinsalicylat mit Unreinigkeiten aus, dieser Zusatz erfolgt lediglich im Interesse der Reinigung der Lösung. Man filtriert durch ein trockenes Filter und bringt 30 g des Filtrates (= $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge) in ein gewogenes Kölbchen. Dieses Filtrat versetzt man (um das noch vorhandene Narcotin in Lösung zu halten) mit 10 g Äther, sowie mit 5 g einer 1,7prozentigen Ammoniakflüssigkeit und schüttelt um. Nach 24stündigem Stehen ist das Morphin auskristallisiert, während das Narcotin im Äther gelöst bleibt. Man bringt die Ätherschicht auf ein glattes Filter, schwenkt die Flüssigkeit im Kölbchen nochmals mit 10 g Äther (um das Narcotin völlig zu entfernen), bringt auch diese Ätherschicht und nach deren Abfließen auch die wäßrige Schicht auf das Filter. Kölbchen und Filterinhalt spült man dreimal mit je 5 ccm äthergesättigtem Wasser nach. Man hat nun Morphinkristalle im Kölbchen und auf dem Filter und kann nach dem Trocknen deren Gewicht feststellen. Oder man löst die Kristalle in überschüssiger titrierter Salzsäure und bestimmt, wie bei der Ipecacuanhawurzel angegeben, die Menge Salzsäure, welche durch das Morphin gebunden worden ist. $\frac{1}{10}$ ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure entspricht 28,5 mg Morphin.

II. Jodometrische Analysen.

Jodlösungen werden von Natriumthiosulfat entfärbt unter Bildung von Natriumjodid und tetrathionsaurem Natrium.



Das Normalgewicht des wasserfreien Natriumthiosulfats ist 158,22 g

(= 248,32 g des kristallisierten Salzes, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$), das Normalgewicht des Jods ist **126,97 g**.

Da Normallösungen dieser Substanzen zu konzentriert sein würden, verwendet man Zehntel-Normallösungen, die den zehnten Teil des Normalgewichts in einem Liter enthalten. Bringt man gleiche Raummengen dieser Lösungen zusammen, so enthält das Gemisch weder Natriumthiosulfat noch freies Jod, sondern nur Natriumjodid und Natriumtetrathionat. Die geringste Menge mehr zugesetzten freien Jods kann mit großer Schärfe durch die Jodstärkereaktion erkannt werden, da wir in der Stärkelösung ein äußerst empfindliches Reagens auf freies Jod besitzen.

Stärkelösung dient deshalb als Indikator bei allen jodometrischen Bestimmungen.

Mit Hilfe der Natriumthiosulfatlösung können wir außer freiem Jod auch alle Stoffe bestimmen, die aus Jodverbindungen Jod freimachen, z. B. Chlor, Chlorkalk, Eisenoxydsalze, Kupfersalze u. a. m.

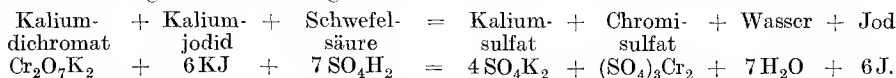
Mit Hilfe einer Jodlösung können wir nicht nur Natriumthiosulfat bestimmen, sondern auch andere ähnlich wirkende Stoffe, wie z. B. arsenige Säure, Antimonoxyd.

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus, Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung. Ein Liter dieser Lösung soll 15,822 g wasserfreies oder 24,832 g kristallwasserhaltiges (5 Molekeln) $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ enthalten. Da das kristallisierte Natriumthiosulfat nicht immer vollkommen rein ist, und die Reinheit sich auch nicht so leicht feststellen läßt, stellt man zweckmäßig zunächst eine etwas zu starke Lösung her, indem man 26—28 g des kristallinischen Salzes in Wasser zu 1000 ccm auflöst. Diese Lösung wird dann mit reinem Kaliumdichromat, das als Ursubstanz dient, eingestellt.

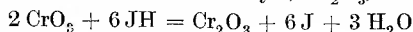
Zu diesem Zwecke geeignetes reines Kaliumdichromat erhält man leicht, indem man eine heiß gesättigte filtrierte Lösung des Handelspräparates unter Umrühren erkalten läßt. Das ausgeschiedene Kristallmehl wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und scharf getrocknet (100—150°).

Von diesem reinen Kaliumdichromat wägt man genau 4,9083 g ab und löst diese Menge in Wasser zu 1000 ccm auf. Diese Lösung ist fast unbegrenzt haltbar und kann stets zur Kontrolle der Natriumthiosulfatlösung dienen. 10 ccm der Kaliumdichromatlösung machen aus Kaliumjodid bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure so viel Jod frei, als 10 ccm Zehntel-Normalnatriumthiosulfat zu binden vermögen.

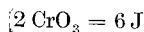
Die Einstellung der Natriumthiosulfatlösung mit der Kaliumdichromatlösung beruht auf folgenden Umsetzungen:



Übersichtlicher wird die Gleichung, wenn wir beachten, daß die Oxydationsstufe Chromtrioxyd, CrO_3 , durch die Einwirkung von reduzierenden Stoffen, hier Jodwasserstoff, in die Oxydationsstufe Chromoxyd, Cr_2O_3 , übergeht.



Es ergibt sich also:



oder aus der ersten Gleichung:

$$\begin{array}{rcl} \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 & = & 6\text{J} \\ 294,5 & = & 6 \times 126,97, \\ \hline 294,5 & = & 49,083 = 126,97. \end{array}$$

Das Normalgewicht des Kaliumdichromates ist also 49,083 g, und eine Lösung, die 4,9083 g im Liter enthält, ist eine genaue Zehntel-Normallösung.

Von der Kaliumdichromatlösung bringt man 20 cem in ein Becherglas, fügt etwa 1 g Kaliumjodid und 5—10 cem verdünnte Schwefelsäure hinzu, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 cem und titriert mit der einzustellenden, zu starken Natriumthiosulfatlösung. Wenn die Flüssigkeit eine etwa weingelbe Färbung angenommen hat, setzt man etwas Stärkelösung hinzu und titriert zu Ende, bis die dunkelgrüne Färbung über Violett oder Reinblau in ein sehr helles Grün übergegangen ist. Farblos wird die Flüssigkeit nicht, weil das entstehende Chromoxydsulfat eine schwache Grünfärbung der Lösung bedingt. Wenn die Natriumthiosulfatlösung genau zehntel-normal ist, braucht man 20 cem zur Bindung des von 20 cem der Kaliumdichromatlösung freigemachten Jods, ist die Natriumthiosulfatlösung zu stark, so braucht man weniger. Angenommen, es würden 18,8 cem verbraucht, dann sind zur Herstellung einer genauen Zehntel-Normallösung 18,8 cem auf 20 cem oder 940 cem auf 1000 cem zu verdünnen.

Die als Indikator dienende Stärkelösung stellt man am einfachsten aus der käuflichen löslichen Stärke, *Amylum solubile*, her, indem man etwa 0,5 g derselben mit etwa 100 g kaltem Wasser anschüttelt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Diese Lösung ist allerdings nicht lange haltbar, dafür aber rasch frisch herzustellen. Ein Zusatz von einigen Tropfen Chloroform bewirkt eine längere Haltbarkeit.

Liquor Jodi volumetricus, Zehntel-Normaljodlösung. Zur Herstellung der Lösung benützt man entweder chemisch reines Jod, — durch Sublimation eines Gemisches von gewöhnlichem Jod mit etwas Kaliumjodid gewonnen und über Schwefelsäure getrocknet —, indem man genau die erforderliche Menge, 12,697 g, mit Hilfe von etwa 20 g Kaliumjodid in etwa 100 cem Wasser auflöst und auf 1000 cem verdünnt oder man stellt von gewöhnlichem Jod eine etwas zu starke Lösung (etwa 13 g : 1000 cem) her, die man dann mit Hilfe der Natriumthiosulfatlösung genau einstellt.

Die praktische Ausführung der Bestimmungen geschieht folgendermaßen:

Liegt zur Untersuchung Jod in Substanz vor, z. B. *Jodum* oder *Tinctura Jodi*, so bringt man es durch Zusatz von reinem Kaliumjodid und Wasser in Lösung; hierauf fügt man etwas Stärkelösung hinzu und läßt von der Natriumthiosulfatlösung so viel hinzulaufen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit eben verschwindet. — Ist nicht Jod selbst, sondern eine Substanz zu untersuchen, welche aus Jodiden Jod entbindet, so setzt man derselben einen Überschuß von reinem jodsäurefreiem Kaliumjodid zu, verdünnt mit Wasser, fügt Stärkelösung hinzu und verfährt wie angegeben. Hervorzuheben ist, daß diese Bestimmungen ebensogut in neutraler wie in saurer Flüssigkeit ausgeführt werden können; in alkalischer Flüssigkeit sind sie jedoch nicht ausführbar. Ferner muß die Titrierung in der Kälte stattfinden, da die blaue Färbung der Jodstärke beim Erhitzen verschwindet. (Nach dem Erkalten tritt sie allerdings wieder auf.) Außerdem dürfen die Lösungen schon deshalb nicht erhitzt werden, weil ein Teil des Jods sich dadurch verflüchtigen würde.

a) Bestimmungen mit Hilfe der Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung.

| | |
|---|----------------|
| 1 cem Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung = | 12,697 mg Jod, |
| | 3,545 „ Chlor, |
| | 7,996 „ Brom, |
| | 5,59 „ Eisen. |

Jodum. 0,2 g Jod und 1,0 g Kaliumjodid werden in 20 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Stärkelösung versetzt. Zur Entfärbung sollen mindestens 15,6 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$15,6 \times 12,697 \text{ mg} = 198,0732 \text{ mg} = 0,198 \text{ g Jod.}$$

Da diese Menge in 0,2 g des officinellen Jods enthalten sein soll, so ergibt sich für dieses ein Gehalt von 99 Proz. an reinem Jod.

Tinctura Jodi. 2 ccm Jodtinktur sollen nach Zusatz von 25 ccm Wasser, 0,5 g Kaliumjodid und etwas Stärkelösung zur Bindung des Jods nicht weniger als 12,1 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

$$12,1 \times 12,697 \text{ mg} = 153,6337 \text{ mg} = 0,1536 \text{ g.}$$

Da diese Menge in 1:79—1,796 g Tinct. Jodi enthalten sein soll, so ergibt sich für diese ein Gehalt von 8,56—8,58 Proz. an Jod.

Man verwendet für die Bestimmung zweckmäßig 5 ccm statt nur 2 ccm Jodtinktur. Es müssen dann zur Bindung des Jods mindestens 30,25 ccm erforderlich sein.

Man kann die Jodtinktur auch ohne Zusatz von Kaliumjodid, Wasser und Stärkelösung direkt mit der Natriumthiosulfatlösung titrieren bis zum Verschwinden der Gelbfärbung.

Aqua chlorata. Werden 25 g Chlorwasser in eine wäßrige Lösung von 1 g Kaliumjodid eingegossen und etwas Stärkelösung zugemischt, so sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods, bis zum Verschwinden der Blaufärbung, 28,2—35,3 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Diese Bestimmung beruht darauf, daß aus Kaliumjodid durch Chlor Jod in Freiheit gesetzt wird.



1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung bindet das von 3,545 mg Chlor freigemachte Jod.

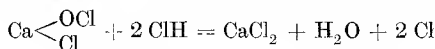
$$28,2 \times 3,545 \text{ mg} = 99,969 \text{ mg} = 0,099969 \text{ g Chlor,}$$

$$35,3 \times 3,545 \text{ mg} = 125,1385 \text{ mg} = 0,1251385 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Mengen in 25 g Chlorwasser enthalten sein sollen, so ergibt sich ein Gehalt von rund 0,4—0,5 g Chlor in 100 g Chlorwasser.

Calcaria chlorata. Werden 0,5 g Chlorkalk mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und die Mischung mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert, so sollen nach Zusatz von etwas Stärkelösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods — bis zum Verschwinden der Blaufärbung — mindestens 35,2 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Der Wert des Chlorkalkes beruht auf seinem Gehalt an „wirksamem Chlor“, worunter man das Chlor versteht, das durch Säuren aus dem Chlorkalk frei gemacht wird.



$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Natriumthiosulfatlösung} = 3,545 \text{ mg Chlor,}$$

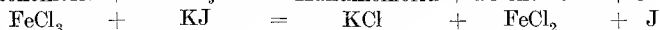
$$35,2 \times 3,545 \text{ mg} = 124,784 \text{ mg} = 0,124784 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Menge in 0,5 g Chlorkalk mindestens enthalten sein soll, so ergeben sich für diesen 24,9568 Proz. (oder rund 25 Proz.) an „wirksamem Chlor“ als Mindestgehalt.

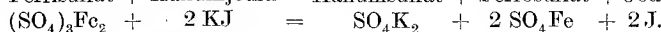
Bestimmung von Eisen.

Eisenoxydsalze, Ferrisalze, machen aus Kaliumjodid Jod frei.

Eisenchlorid + Kaliumjodid = Kaliumchlorid + Eisenchlorür + Jod



Ferrisulfat + Kaliumjodid = Kaliumsulfat + Ferrosulfat + Jod



Aus den beiden Gleichungen ergibt sich, daß ein Atom Eisen einem Atom Jod entspricht

$$55,9 \text{ Fe} = 126,97 \text{ J.}$$

Da nun 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung 12,697 mg Jod bindet, so entspricht jedes Kubikzentimeter 5,59 mg Eisen.

Liegen zur Bestimmung Präparate vor, welche das Eisen schon im Zustande der Oxydsalze enthalten, so kann man dieselben direkt, nach Zufügung von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, auf Kaliumjodid einwirken lassen. Ist das Eisen dagegen als Oxydulsalz vorhanden, so muß es zunächst in Oxydsalz übergeführt werden. Das Arzneibuch läßt dies durch Kaliumpermanganat ausführen, indem man von diesem so viel zufügt, bis die Flüssigkeit schwach rot gefärbt erscheint, also ein sehr geringer Überschuß von Kaliumpermanganat vorhanden ist. Enthält das zu bestimmende Präparat leicht oxydierbare Bestandteile, z. B. Zucker, so wird von diesen der Überschuß des Permanganates reduziert. Ist dies nicht der Fall, so fügt man etwas Alkohol hinzu. Dieser reduziert wohl das Permanganat zu Manganoxydulsalz, wirkt aber auf das gebildete Eisenoxyd nicht ein. Metallisches Eisen wird natürlich erst zu Oxydulsalzen gelöst, worauf diese, wie beschrieben, in Oxydsalze übergeführt werden. — Bei der Überführung der Oxydulsalze in Oxydsalze ist so zu verfahren, daß man zu den Oxydulsalzlösungen so lange Kaliumpermanganatlösung zufießen läßt, bis eine dauernde (oder bei zuckerhaltigen Substanzen) eine kurze Zeit beständige schwache, aber deutliche Rötung zu beobachten ist. Nachdem dieselbe entweder freiwillig oder nach Zusatz von Weingeist verschwunden ist, fügt man das Kaliumjodid zu u. s. w. Unter keinen Umständen darf das Kaliumjodid zu der noch rotgefärbten Flüssigkeit zugefügt werden, da sonst zu hohe Resultate erzielt werden würden, indem die durch das Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jodmenge mitgemessen wird.

Ferrum pulveratum. 1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (1:200) bis zur schwachen bleibenden Rötung versetzt, hierauf fügt man einige Tropfen Weingeist und nach erfolgter Entfärbung 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt die Mischung 1 Stunde lang im geschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$17,5 \times 5,59 \text{ mg} = 97,825 \text{ mg} = 0,097825 \text{ g Eisen.}$$

Da diese Menge in 0,1 g Eisenpulver enthalten sein soll, so ergibt sich ein geforderter Mindestgehalt von 97,825 Proz. an metallischem Eisen.

Ferrum sulfuricum siccum. Die Lösung von 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure werde mit Kaliumpermanganatlösung (1:200) bis zur bleibenden schwachen Rötung versetzt. Nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz einiger Tropfen Weingeist herbeigeführt werden kann, werden 2 g Kaliumjodid zugegeben und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Glasstopfengefäße 1 Stunde lang stehen gelassen. Es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 10,8 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$10,8 \times 5,59 \text{ mg} = 60,372 \text{ mg} = 0,060372 \text{ g Eisen.}$$

Da diese Menge in 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat enthalten sein soll, so beträgt der Gehalt des Präparates an Eisen 30,186 Proz.

$$0,2 : 0,060372 = 100 : x. \quad x = 30,186.$$

Ferrum carbonicum saccharatum. 1,0 g des Präparates werde ohne Anwendung von Wärme in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Kaliumpermanganatlösung (1:200) bis zur schwachen, kurze Zeit bleibenden Rötung und nach eingetretener Entfärbung mit 2 g Kaliumjodid versetzt. Die Flüssigkeit wird in einem mit Glasstopfen verschließbaren Fläschchen 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit fügt man Stärkelösung hinzu und läßt nun Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung hinzulaufen. Es sollen hierzu 17—17,8 ccm verbraucht werden.

$$17 \times 5,59 \text{ mg} = 95,030 \text{ mg} = 0,095030 \text{ g Eisen,}$$

$$17,8 \times 5,59 \text{ mg} = 99,502 \text{ mg} = 0,099502 \text{ g Eisen.}$$

Da diese Mengen in 1 g des *Ferrum carbonicum saccharatum* enthalten sein sollen, so soll der Gehalt desselben an Eisen 9,50—9,95 Proz. betragen.

Ammonium chloratum ferratum. 1 g Eisensalmiak wird in 10 ccm Wasser unter Zusatz von 2 ccm Salzsäure gelöst. Man versetzt die Lösung mit 2 g Kaliumjodid und läßt sie bei gewöhnlicher Temperatur im Glasstopfengefäße 1 Stunde lang stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 4,4—4,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$4,4 \times 5,59 \text{ mg} = 24,596 \text{ mg} = 0,024596 \text{ g Eisen,}$$

$$4,6 \times 5,59 \text{ mg} = 25,714 \text{ mg} = 0,025714 \text{ g Eisen.}$$

Da diese Mengen in 1 g Eisensalmiak enthalten sein sollen, so berechnet sich für diesen ein Gehalt von 2,46—2,57 Proz. Eisen.

Ferrum oxydatum saccharatum. 1,0 g des Präparates werde mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure übergossen. Nachdem Auflösung erfolgt und die rotbraune Farbe der Lösung in Gelb übergegangen ist, verdünnt man mit 20 ccm Wasser, gibt Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehenden Rötung und nach erfolgter Entfärbung 2,0 g Kaliumjodid hinzu und läßt im geschlossenen Glasstopfengefäße 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 5—5,3 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$5 \times 5,59 \text{ mg} = 27,950 \text{ mg} = 0,027950 \text{ g Eisen,}$$

$$5,3 \times 5,59 \text{ mg} = 29,627 \text{ mg} = 0,029627 \text{ g Eisen.}$$

Da diese Mengen in 1,0 g *Ferrum oxydatum saccharatum* enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an Eisen 2,795—2,96 Proz.

Ferrum citricum oxydatum. 0,5 g Ferriocitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten setzt man 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Glasstopfengefäße 1 Stunde lang stehen. Es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17—18 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$17 \times 5,59 \text{ mg} = 95,03 \text{ mg} = 0,09503 \text{ g Eisen,}$$

$$18 \times 5,59 \text{ mg} = 100,62 \text{ mg} = 0,10062 \text{ g Eisen.}$$

Da diese Mengen in 0,5 g des Präparates enthalten sein sollen, so ergibt sich für dasselbe ein Gehalt von 19,0—20,12 Proz. Eisen.

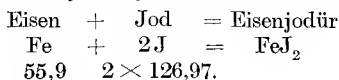
Extractum Ferri pomati. 1 g apfelsaures Eisenextrakt wird im Porzellantiegel eingäschert und das Eisen der Asche durch wiederholtes Eindunsten der letzteren mit wenig Salpetersäure und darauffolgendes Glühn vollständig in Ferrioxyd übergeführt. Man löst die Asche in 5 ccm heißer konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit 20 ccm Wasser, fügt nach dem Erkalten 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt 1 Stunde im Glasstopfengefäße stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen mindestens 9 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$9 \times 5,59 \text{ mg} = 50,31 \text{ mg} = 0,05031 \text{ g Eisen.}$$

Da diese Menge in 1 g des Extraktes enthalten sein soll, so berechnet sich für dieses ein Mindestgehalt von 5,03 Proz. Eisen.

Ferrum reductum. Man wägt in ein 100 ccm-Kölbchen genau 0,3 g fein zerriebenes reduziertes Eisen ein, übergießt mit 10 ccm Kaliumjodidlösung (1:10) und fügt 1,5 g (genau gewogen) reines, trockenes und zerriebenes Jod hinzu. Sobald Eisen und Jod vollkommen gelöst sind, hat man Ferrojodid, FeJ_2 , und einen Überschuß von Jod in Lösung. Man füllt mit Wasser bis zu 100 ccm auf, mischt und läßt gut absetzen. Dann entnimmt man vorsichtig 50 ccm der Flüssigkeit und titriert das überschüssige Jod unter Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurück. Es sollen nicht mehr als 10,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Das Prinzip dieser Bestimmung ist ein anderes, als bei den übrigen Eisenbestimmungen. Es wird nicht das von einem Eisenoxydsalz freigemachte Jod, sondern das von metallischem Eisen zu Eisenjodür gebundene Jod bestimmt.



In diesem Falle entspricht 1 Atom Eisen 2 Atomen Jod, die Berechnung ist deshalb eine andere. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung entspricht in diesem Falle nicht 5,59 mg Eisen, sondern der Hälfte, 2,795 mg. Die Berechnung ist folgende:

0,3 g Ferrum reductum sind mit 1,5 g Jod zusammengebracht worden. Wäre kein Eisen vorhanden, so würden die 1,5 g Jod 117 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung nötig haben (s. S. 571). Nach der Einwirkung des Eisens darf noch soviel Jod vorhanden sein, daß die Hälfte der Lösung 10,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verbraucht, im ganzen dürfen also für das überschüssige Jod 20,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. Von dem metallischen Eisen in 0,3 g Ferrum reductum soll also soviel Jod gebunden werden, als $117 - 20,6 = 96,4$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung entspricht.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Natriumthiosulfatlösung} &= 12,697 \text{ mg Jod} = 2,795 \text{ mg Eisen,} \\ 96,4 \times 2,795 \text{ mg} &= 269,438 \text{ mg} = 0,269438 \text{ g Eisen.} \end{aligned}$$

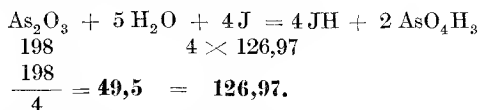
Diese Menge soll in 0,3 g Ferrum reductum enthalten sein; daraus berechnet sich der Gehalt an metallischem Eisen zu 89,8 Proz. Nach diesem Verfahren wird nur das metallische Eisen bestimmt, nicht aber auch das im Ferrum reductum fast stets enthaltene Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd. Letztere wirken auf das Jod nicht ein.

Dieses Verfahren gibt meist zu niedrige Resultate und ist besser durch eine Bestimmung des Gesamt-Eisens zu ersetzen, die entweder gewichtsanalytisch oder wie bei Ferrum pulveratum maßanalytisch ausgeführt werden kann. Ferrum reductum soll mindestens 96,5 Proz. Gesamt-Eisen enthalten.

b) Bestimmungen mit Hilfe der Zehntelnormaljodlösung.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Normaljodlösung} &= 4,95 \text{ mg As}_2\text{O}_3 \\ &7,21 \text{ „ Sb}_2\text{O}_3 \\ &16,62 \text{ „ C}_4\text{H}_4\text{KO}_6(\text{SbO}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O (Brechweinstein).} \end{aligned}$$

Arsenigsäureanhydrid. Arsenigsäureanhydrid wird unter bestimmten Bedingungen durch Chlor, Brom, Jod zu Arsensäure oxydiert.



Das Normalgewicht des Arsenigsäureanhydrids ist demnach 49,5 g und 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung entspricht deshalb 4,95 mg As_2O_3 .

Die Reaktion verläuft jedoch in saurer wie in neutraler Flüssigkeit unvollkommen, da Jodwasserstoff auf Arsensäure auch reduzierend einwirkt. Bei Gegenwart einer Base, die den Jodwasserstoff und die Arsensäure bindet, verläuft die Reaktion aber quantitativ im Sinne der Gleichung. — Nun sind aber ätzende und kohlensaure Alkalien

als Zusatz ausgeschlossen, weil diese auch Jod binden, die Resultate also bei ihrer Anwendung zu hoch ausfallen würden. Dieser Übelstand fällt jedoch weg, wenn man Natriumbicarbonat anwendet.

Acidum arsenicosum. 0,5 g Arsenigsäureanhydrid werden mit 3 g Natriumbicarbonat in 20 cem siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 cem verdünnt. 10 cem dieser Lösung sollen 10 cem $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung entfärben.

$$10 \times 4,95 \text{ mg} = 49,5 \text{ mg} = 0,0495 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

Da diese Menge in 0,05 g ($\frac{1}{10}$ von 0,5 g) Arsenigsäureanhydrid enthalten sein soll, so ergibt sich für letzteres ein Mindestgehalt von 99 Proz. As_2O_3 .

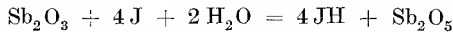
Liquor Kalii arsenicosi. 5,0 cem *Liquor Kalii arsenicosi* werden mit einer kalt bereiteten Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20 cem Wasser und einigen Tropfen Stärkelösung gemischt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit 10 cem $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung hinzu, so soll dieselbe entfärbt werden, durch weiteren Zusatz von 0,1 cem der Jodlösung aber soll dauernde Blaufärbung erzielt werden.

$$10 \times 4,95 \text{ mg} = 49,5 \text{ mg} = 0,0495 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

Da diese Menge in 5 cem des *Liquor Kalii arsenicosi* enthalten sein soll, so ergibt sich der für diesen geforderte Gehalt an As_2O_3 zu 0,99 Proz. (also annähernd 1 Proz.).

Antimonbestimmung. Tartarus stibiatus.

Das Antimonoxyd Sb_2O_3 verhält sich dem Jod gegenüber in alkalischer Lösung genau wie die arsenige Säure, d. h. es wird nach der Gleichung



zu Antimonpentoxyd oxydiert. Diese Bestimmung muß wie bei arseniger Säure in einer Flüssigkeit erfolgen, welche einen Überschuß von Alkalibicarbonat enthält.

Die Berechnung ist folgende:

$$\begin{array}{rcl} 2 [\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_6(\text{SbO}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}] & = & \text{Sb}_2\text{O}_3 = 4 \text{ J} \\ 2 \times 332,4 & = & 288,4 = 4 \times 126,97 \\ 2 \times 332,4 & = & 288,4 \\ \hline 4 & = & 4 \\ 166,2 & = & 72,1 = 126,97. \end{array}$$

1 cem $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 12,697 mg Jod = 7,21 mg Sb_2O_3 = 16,62 mg Brechweinstein.

Man löst 0,2 g Brechweinstein und 0,2 Weinsäure (dieser Zusatz erfolgt, um das Ausfallen von basischem Antimonsalz zu verhindern) in 100 cem Wasser, fügt 2 g Natriumbicarbonat und etwas Stärkelösung hinzu und titriert bis zur Blaufärbung. Es sollen hierzu 12 cem $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung erforderlich sein.

$$12 \times 7,21 \text{ mg} = 86,52 \text{ mg} = 0,08652 \text{ g Sb}_2\text{O}_3.$$

$$12 \times 16,61 \text{ mg} = 199,32 \text{ mg} = 0,19932 \text{ g Brechweinstein.}$$

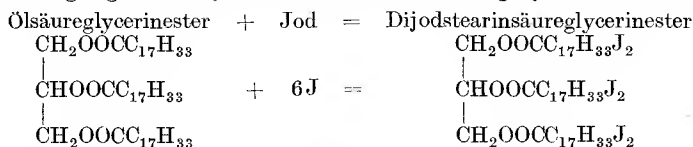
Diese Mengen sollen in 0,2 g *Tartarus stibiatus* enthalten sein, das Präparat soll also 43,26 Proz. Antimonoxyd, Sb_2O_3 , enthalten oder zu 99,66 Proz. aus der Verbindung $[\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_6(\text{SbO}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}]$ bestehen.

Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit — Jodzahl — der Fette und fetten Öle.

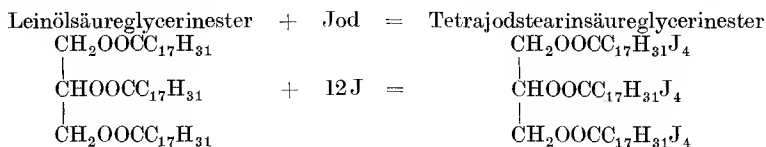
Unter J o d z a h l der Fette und Öle ist die Zahl zu verstehen, welche angibt, wie viele Prozente Jod von einem Fette oder Öle (d. h. wie viel Teile Jod von 100 T. eines Fettes oder Öles) gebunden werden.

Wie S. 384 ausgeführt worden ist, bestehen die Fette und fetten Öle aus den Estern von verschiedenen (Fett-)Säuren mit Glycerin. Unter den Säuren sind nicht nur die gesättigten Fettsäuren der Methanreihe, sondern auch ungesättigte Säuren, z. B. Ölsäure, Leinölsäure u. s. w. vertreten (s. S. 358).

Diese ungesättigten Säuren sowohl wie auch ihre Glycerinester addieren unter geeigneten Bedingungen Jod, indem sie in die Jodderivate gesättigter Säuren übergehen. So nimmt der Ölsäureglycerinester Jod auf unter Übergang in Dijodstearinsäureglycerinester.



Es ist klar, daß ein Fett oder Öl umsomehr Jod addieren wird, je reicher es an Ölsäureglycerinester ist. Noch mehr Jod werden diejenigen Fettsäuren aufnehmen, die, wie die Leinölsäure, mehrere doppelte Bindungen in der Molekel enthalten.



Nicht jede Jodlösung eignet sich für diese Versuche, es ist vielmehr nach den Versuchen *v. Hübls* eine alkoholische, Merkurichlorid enthaltende Jodlösung anzuwenden. Das Merkurichlorid dient dabei als Jodüberträger. Ohne Merkurichlorid verläuft die Einwirkung des Jods sehr langsam und unvollkommen*).

Man verwendet folgende Lösungen:

Weingeistige Jodlösung. 25 g Jod werden in 500 ccm Weingeist gelöst. Man kann auch eine Mischung von gleichen Teilen Jodtinktur und Weingeist nehmen.

Weingeistige Quecksilberchloridlösung. 30 g Merkurichlorid werden in 500 ccm Weingeist gelöst.

$\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung.

Da die Jodaufnahmefähigkeit der einzelnen Fette und Öle verschieden ist, aber stets ein Überschuß von Jod einwirken muß, so wendet man gewöhnlich eine stets gleiche Menge Jodlösung, dagegen verschiedene Mengen des zu untersuchenden Öles etc. an. Von festen Fetten, welche stets eine niedrige Jodzahl haben, wendet man 0,5—1,0 g an, von nicht trocknenden Ölen, welche eine mittlere Jodzahl haben, 0,3—0,5 g, von trocknenden Ölen, deren Jodzahlen die höchsten sind, 0,1—0,15 g. Die Mengen sind bis auf die dritte Dezimale genau abzuwägen, bei ganz genauen Bestimmungen bis auf die vierte Dezimale. Bei festen Fetten ist die Bindung des Jods innerhalb 4 Stunden beendet, bei Ölen aber läßt man die Einwirkung mindestens 12 Stunden andauern, bei trocknenden Ölen 18 Stunden.

Außer auf das Fett oder Öl wirkt das Jod in geringem Maße auch auf den

*) Bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Quecksilberchlorid wird von den Fetten Jod und Chlor aufgenommen. Für die Bestimmung der Jodzahl ist dies aber ohne Einfluß, da für das aufgenommene Chlor eine gleichwertige Menge Jod gerechnet wird.

Alkohol ein. Um bei genauen Bestimmungen den dadurch bedingten Fehler auszuschalten, stellt man neben der eigentlichen Bestimmung einen sogenannten blinden Versuch an.

Die praktische Ausführung des Versuches soll in einem und zwar mit Schweineschmalz ausgeführten Beispiel beschrieben werden:

A. In einem dünnwandigen Jodabsorptionsgefäß nach B. Fischer (Fig. 67) wurden 1,228 g geschmolzenes Schweineschmalz genau abgewogen. Man löste das Schmalz in 15 ccm Chloroform, gab 25 ccm weingeistige Jodlösung, ferner 25 ccm weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu, setzte den Glasstopfen auf und stellte die Mischung während 4 Stunden an einen dunklen Ort.

B. Blinder Versuch. 15 ccm Chloroform, 25 ccm weingeistige Jodlösung und 25 ccm weingeistige Quecksilberchloridlösung (ohne Fett) wurden unter den gleichen Bedingungen angesetzt. Nach Verlauf von 4 Stunden wurden in jedem Falle 3 g Kaliumjodid (die vom Arzneibuch vorgesehene Menge — 1,5 g — ist unzureichend, um das auf Zusatz von Wasser ausfallende Merkurijodid in Lösung zu bringen) hinzugefügt und 100 ccm Wasser. Stopfen und Hals des Kolbens wurden mit wenig Wasser abgespült und dann die Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Titration wird so ausgeführt, daß man gegen Ende derselben Stärkelösung hinzuffügt und zum Schluß kräftig schüttelt, um das in dem am Boden des Kolbens befindlichen Chloroform gelöste Jod auch zur Reaktion zu bringen.

Es wurden verbraucht:

| | |
|--------------------------------|--|
| Blinder Versuch | 93,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung, |
| Eigentlicher Versuch | 33,6 ccm „ |
| | Differenz 60,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung. |

Soviel Jod, wie 60,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung entspricht, ist also von der angewandten Menge (1,228 g) Schweineschmalz gebunden. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung = 12,697 mg Jod.

$$60,3 \times 12,697 \text{ mg} = 765,6291 \text{ mg} = 0,7656291 \text{ g Jod,}$$

$$1,228 : 0,7656291 = 100 : x. \quad x = 62,34.$$

Die J o d z a h l des untersuchten Schweineschmalzes wurde also zu **62,34** gefunden.

Fig. 67.

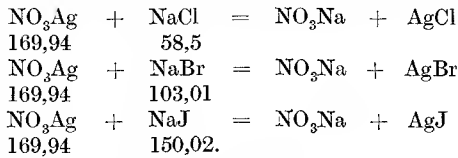


III. Fällungsanalysen.

Unter dieser Bezeichnung werden die Bestimmungen zusammengefaßt, bei denen durch die Reaktion zwischen der zu untersuchenden Substanz und der Probeflüssigkeit unlösliche Verbindungen abgeschieden werden. Die Beendigung der Reaktionen erkennt man bei diesen Bestimmungen entweder daran, daß das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt — dies sind die unbequemereren Fälle — oder man benützt I n d i k a t o r e n, welche durch auffallende Erscheinungen, meist durch einen Farbenwechsel, den Endpunkt der Reaktion anzeigen.

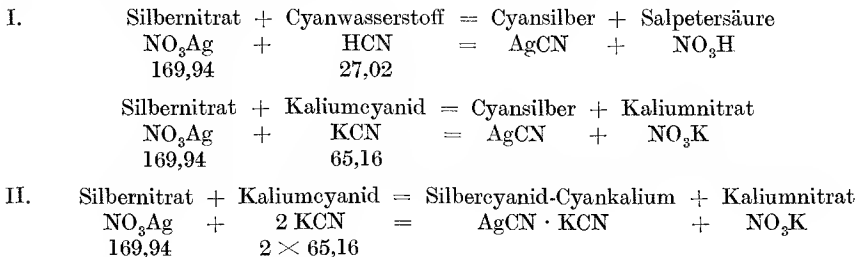
Die vom Arzneibuch vorgeschriebenen Bestimmungen dieser Art beruhen darauf, daß Silbersalze mit den Salzen der Halogenwasserstoffsäuren, des Cyanwasserstoffs und des Rhodanwasserstoffs Fällungen geben.

In einer Silbernitratlösung werden durch lösliche Chloride, Bromide oder Jodide unlösliche Halogenverbindungen des Silbers erzeugt.



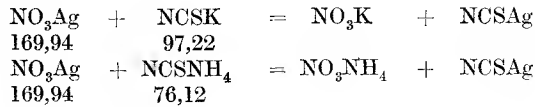
Würde man also eine Lösung von 169,94 g reinem Silbernitrat mit 58,5 g Natriumchlorid oder 103,01 g Natriumbromid oder 150,02 g Natriumjodid (in Wasser gelöst) versetzen, so würden diese Lösungen aufeinander so einwirken, daß weder Silbernitrat noch die Halogenalkalien mehr vorhanden wären, sondern die unlöslichen Halogenverbindungen des Silbers und die Nitrate der Alkalien. Es würde daher das Filtrat eines solchen Reaktionsgemisches weder mit Silbernitrat noch mit Natriumchloridlösung einen Niederschlag erzeugen. In der Praxis aber wäre es recht schwierig, auf solchem Wege bei einer unbekannten Substanz mit Genauigkeit zu entscheiden, wann der Punkt der vollkommenen Umsetzung zwischen der Silberlösung und den Halogenderivaten erreicht ist, wenn wir nicht in dem Kaliumchromat, CrO_4K_2 , einen für diesen Zweck vorzüglich geeigneten Indikator besäßen. Die Anwendung desselben beruht darauf, daß in neutralen Flüssigkeiten, welche neben Kaliumchromat lösliche Salze der Halogenwasserstoffsäuren (ClH , BrH , JH) enthalten, durch zugefügtes Silbernitrat nicht eher das durch seine rote Farbe leicht erkennbare Silberchromat, CrO_4Ag_2 , entsteht, bevor nicht die Halogenwasserstoffsäuren vollständig als unlösliche Silberverbindungen ausgefällt sind. Die dauernde Bildung von rotem Silberchromat zeigt also an, daß eine Flüssigkeit die angeführten Säuren (ClH , BrH , JH) nicht mehr in Lösung enthält. Wesentlich für das Gelingen der Bestimmungen ist, daß die Flüssigkeiten neutral sind, denn das Silberchromat wird durch Basen und noch mehr durch Säuren zersetzt bzw. gelöst.

Mit dem Cyanwasserstoff und dessen Salzen setzt sich Silbernitrat in verschiedener Weise um.



Je nach den Versuchsbedingungen entspricht 1 Molekel Silbernitrat 1 oder 2 Molekeln Kaliumcyanid (oder Cyanwasserstoff) (s. *Aqua Amygdalarum amararum*).

Mit dem Rhodanwasserstoff und seinen Salzen gibt Silbernitrat unlösliches Rhodansilber.



Die Normalgewichte der bei diesen Bestimmungen in Frage kommenden Stoffe sind folgende:

| | | |
|----------------------------|--------|-------|
| Silber | 107,93 | Gramm |
| Silbernitrat | 169,94 | " |
| Natriumchlorid | 58,50 | " |
| Kaliumrhodanid | 97,22 | " |
| Ammoniumrhodanid | 76,12 | " |

Die Lösungen, welche das Arzneibuch zur Ausführung der Bestimmungen vorschreibt, sind $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, d. h. sie enthalten im Liter nicht die Normalgewichte des Natriumchlorids, des Silbernitrates und des Ammoniumrhodanids, sondern nur den zehnten Teil derselben.

Liquor Argenti nitrici volumetricus. Zehntelnormalsilbernitratlösung. 16,994 g geschmolzenes reines Silbernitrat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Da das Silbernitrat des Handels fast durchweg rein ist, so kann diese Lösung ohne weitere Prüfung ihres Gehaltes verwendet werden.

Liquor Natrii chlorati volumetricus. Zehntelnormalnatriumchloridlösung. 5,85 g reines, trockenes Natriumchlorid (über die Gewinnung desselben s. S. 153) werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. Der Gehalt dieser Maßflüssigkeit ist der richtige, wenn 10 ccm derselben unter Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung gerade 10 ccm der $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung zur Hervorrufung einer schwach roten Färbung bedürfen.

Liquor Ammonii rhodanati volumetricus. Zehntelnormalammoniumrhodanidlösung. Etwa 8 g Ammoniumrhodanid werden in Wasser zu 1 Liter aufgelöst und die Lösung mit Hilfe der Silbernitratlösung unter Anwendung von Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator eingestellt, so daß sie genau 7,612 g NCSNH_4 im Liter enthält.

Indikatoren:

Kaliumchromatlösung. 1 T. *Kalium chromicum flavum* wird in 9 T. Wasser gelöst. Von dieser Lösung setzt man stets die gleiche Tropfenzahl (2 bis 3 Tropfen) hinzu.

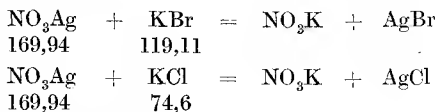
Ferriammoniumsulfatlösung. 1 T. Eisenammoniumalaun, $(\text{SO}_4)_2\text{FeNH}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$, wird in einer Mischung von 8 T. Wasser und 1 T. verdünnter Schwefelsäure gelöst.

Die Bestimmungen der Halogenverbindungen mit Hilfe der Silbernitratlösung werden in neutraler Lösung ausgeführt, ebenso die Bestimmung des C y a n k a l i u m s, die Titrationsen mit Hilfe der Ammoniumrhodanidlösung (oder kurz Rhodanlösung) werden in salpetersaurer Lösung ausgeführt.

In letzteren Fällen wird Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator verwendet.

zentimeter Silbernitratlösung durch 0,3 teilen. Wir erfahren dann, daß für 1 g des Salzes $\frac{30,9}{3} = 103$ cem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung verbraucht werden dürfen, also 1 cem mehr als die berechnete Menge. Da nun 0,85 cem Mehrverbrauch 1 Proz. Ammoniumchlorid anzeigt, so ergibt sich aus dem zulässigen Mehrverbrauch von 1 cem, daß das Ammoniumbromid 1,18 Proz. Ammoniumchlorid enthalten darf.

Kalium bromatum. 3,0 g des getrockneten Salzes werden in Wasser gelöst und bis zu 100 cem aufgefüllt. 10 cem dieser Lösung dürfen nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 25,4 cem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung zur dauernden Rotfärbung verbrauchen. Auch diese Bestimmung hat den Hauptzweck, eine Beimischung von Kaliumchlorid festzustellen. Die Berechnung ist hier ganz ähnlich wie bei *Ammonium bromatum*.



$$1 \text{ g KBr} = \frac{10000}{119,11} \text{ cem} = 84 \text{ cem } \frac{1}{10} \text{ n-Silbernitratlösung.}$$

$$1 \text{ g KCl} = \frac{10000}{74,6} \text{ cem} = 134 \text{ cem } \frac{1}{10} \text{ n- „}$$

50 cem mehr als 84 cem für 1 g = 100 Proz. Kaliumchlorid

0,5 „ „ „ 84 „ „ 1 g = 1 „ „

Das Arzneibuch gestattet für 0,3 g *Kalium bromatum* 25,4 cem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung, für 1 g demnach $\frac{25,4}{0,3} = 84,66$ cem, also 0,66 cem mehr als 84. Da 0,5 cem Mehrverbrauch 1 Proz. Kaliumchlorid anzeigen, so gestattet das Arzneibuch einen Gehalt von 1,32 Proz. Kaliumchlorid im *Kalium bromatum*.

Natrium bromatum. 3,0 g scharf getrocknetes Natriumbromid werden in Wasser gelöst und auf 100 cem aufgefüllt. 10 cem dieser Lösung, mit 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt, sollen nicht mehr als 29,3 cem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung zur dauernden Rotfärbung verbrauchen.

$$\text{Berechnung: } 1 \text{ g NaBr} = \frac{10000}{103,01} = 97 \text{ cem.}$$

$$1 \text{ g NaCl} = \frac{10000}{58,5} = 171 \text{ cem.}$$

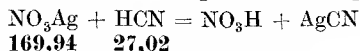
74 cem mehr als 97 cem für 1 g = 100 Proz. Natriumchlorid

0,74 „ „ „ 97 „ „ 1 g = 1 „ „

Das Arzneibuch gestattet für 0,3 g *Natrium bromatum* 29,3 cem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung, für 1 g demnach $\frac{29,3}{0,3} = 97,67$ cem, also 0,67 cem mehr als 97. Da 0,74 cem Mehrverbrauch 1 Proz. Natriumchlorid anzeigen, so gestattet das Arzneibuch einen Gehalt von 0,90 Proz. Natriumchlorid im *Natrium bromatum*.

Aqua Amygdalarum amararum. Das Bittermandelwasser enthält freie Blausäure und an Benzaldehyd gebundene Blausäure (Benzaldehydcyanhydrin).

a. Bestimmung der freien Blausäure. Werden 10 cem Bittermandelwasser mit 0,8 cem Zehntelnormalsilbernitratlösung und einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, und wird von entstandenem Niederschlage abfiltriert, so soll das Filtrat durch weiteren Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden.



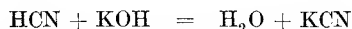
$$1 \text{ cem } \frac{1}{10} \text{ n-Silbernitratlösung} = 16,994 \text{ mg NO}_3\text{Ag} = 2,702 \text{ mg HCN}$$

$$0,8 \times 2,702 = 2,1616 \text{ mg} = 0,0021616 \text{ g HCN}$$

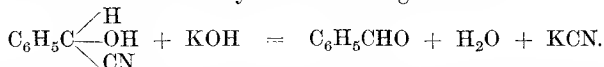
10 cem Bittermandelwasser dürfen demnach nicht mehr als rund 0,002 g freie Blausäure enthalten.

b. *Bestimmung der Gesamtblausäure.* 25 cem Bittermandelwasser werden mit 100 cem Wasser verdünnt, hierauf mit 1 cem Kalilauge versetzt. Man läßt nun unter dauerndem Bewegen der Flüssigkeit so lange $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung zufließen, bis eine bleibende weißliche Trübung eingetreten ist. Hierzu sollen mindestens 4,5 cem und höchstens 4,8 cem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung erforderlich sein.

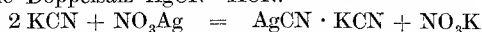
Diese Bestimmung beruht auf folgenden Tatsachen: Durch den Zusatz der Kalilauge zu dem Bittermandelwasser wird die freie Cyanwasserstoffsäure desselben zu Cyankalium gebunden.



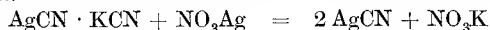
Außerdem wird das Benzaldehydcyanhydrin zerlegt und die an Benzaldehyd gebundene Blausäure ebenfalls in Cyankalium übergeführt.



Wir bekommen also eine Lösung, welche Cyankalium enthält. Lassen wir zu dieser Silbernitratlösung fließen, so entsteht nicht sofort unlösliches Cyansilber, sondern erst das in Wasser lösliche Doppelsalz $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$.



Erst wenn alles Cyankalium in dieses Doppelsalz übergeführt ist, ruft der geringste weitere Zusatz von Silbernitratlösung eine weiße Trübung hervor, indem nun unlösliches Cyansilber entsteht.



Das Auftreten der weißen Trübung zeigt also an, daß auf 2 Molekeln KCN 1 Molekel NO_3Ag verbraucht ist. Da nun 2 Molekeln KCN aus 2 Molekeln HCN entstanden sind, so entspricht 1 Molekel NO_3Ag (169,94) 2 Molekeln HCN ($2 \times 27,02 = 54,04$), 1 cem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung zeigt deshalb in diesem Falle 5,404 mg HCN an.

$$4,5 \times 5,404 \text{ mg} = 24,318 \text{ mg} = 0,024318 \text{ g HCN}$$

$$4,8 \times 5,404 \text{ „} = 25,9392 \text{ „} = 0,0259392 \text{ g HCN}.$$

Da diese Mengen in 25 cem Bittermandelwasser enthalten sein sollen, so sollen 100 cem desselben rund 0,097—0,103 g Gesamtblausäure enthalten.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Wird 1 g des Präparates in 10 cem Wasser gelöst und mit 20 cem der $\frac{1}{10}$ n-Natriumchloridlösung versetzt, so sollen nach Zusatz von 3—4 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 0,5—1,0 cem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung zur dauernden Rotfärbung verbraucht werden. — Das Arzneibuch läßt mit den 20 cem Natriumchloridlösung einen kleinen Überschuß von Natriumchlorid zufügen und mißt denselben mit der Silbernitratlösung zurück. Es muß daher bei der Berechnung die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silbernitratlösung von der Natriumchloridlösung abgezogen werden.

Dies ergäbe dann 19—19,5 cem Natriumchloridlösung.

$$1 \text{ cem } \frac{1}{10} \text{ n-Natriumchloridlösung} = 16,994 \text{ mg Silbernitrat } \text{NO}_3\text{Ag}$$

$$19 \times 16,994 \text{ mg} = 322,886 \text{ mg} = 0,322886 \text{ g } \text{NO}_3\text{Ag}$$

$$19,5 \times 16,994 \text{ „} = 331,383 \text{ „} = 0,331383 \text{ „ } \text{NO}_3\text{Ag}$$

Da diese Mengen in 1 g *Argentum nitricum cum Kalio nitrico* enthalten sein sollen, soll der Gehalt an Silbernitrat 32,29—33,14 Proz. betragen.

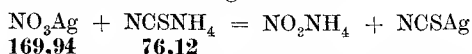
Diese Bestimmung läßt sich einfacher mit Hilfe der $\frac{1}{10}$ -Normalrhodanlösung ausführen (s. S. 583).

Bestimmungen mit Hilfe von Zehntelnormalsilbernitratlösung und Zehntelnormalrhodanlösung
(nach Volhard).

Die Halogenbestimmung durch Titrieren mit Silbernitrat ist bei Benützung von Kaliumchromat als Indikator nur in neutraler Flüssigkeit

möglich. Aus diesem Grunde ist die Anwendung dieser Methode einigermaßen beschränkt.

Die *Volhardsche* Methode zur Bestimmung der Halogene wird in salpetersaurer Lösung ausgeführt. Sie beruht darauf, daß in salpetersaurer Lösung das Silbernitrat durch Rhodanammonium (Ammoniumsulfocyanid) als weißes Silberrhodanid ausgefällt wird. Fügt man also zu einer freien Salpetersäure enthaltenden Silbernitratlösung etwas Eisenoxysulfat oder Eisenammoniumalaun, so tritt auf Zusatz von Ammoniumrhodanid nicht eher die für das Ferrirhodanid charakteristische Rotfärbung ein, als bis alles Silber in der Form von Silberrhodanid ausgefällt ist.



Die außer der $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung nötige $\frac{1}{10}$ n-Ammoniumrhodanidlösung wird hergestellt, indem man 8 g Ammoniumrhodanid zu 1000 ccm in Wasser auflöst und mit dieser Lösung eine abgemessene Menge $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung (10 ccm) nach Zusatz von Salpetersäure und Eisenammoniumalaun titriert bis zur deutlichen Rotfärbung. Da die Rhodanlösung zu stark ist, wird man für 10 ccm Silberlösung weniger als 10 ccm Rhodanlösung verbrauchen. Angenommen: es seien 9,6 ccm verbraucht worden:

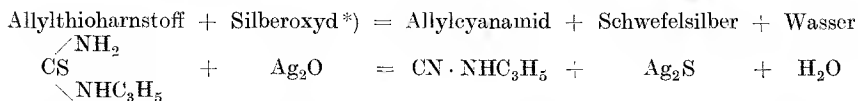
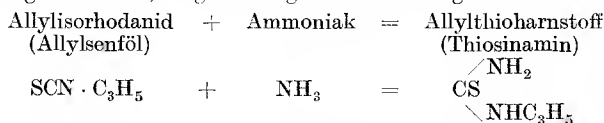
Es müssen dann 9,6 ccm auf 10 ccm oder 960 ccm auf 1000 ccm verdünnt werden.

Mit Hilfe der $\frac{1}{10}$ n-Rhodanlösung läßt sich sehr bequem die Bestimmung des Silbernitrates im *Argentum nitricum cum Kalio nitrico* ausführen. 1 g des Präparates wird in Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Eisenammoniumalaun versetzt und mit der $\frac{1}{10}$ n-Rhodanlösung titriert. Es müssen 19—19,5 ccm derselben bis zur Rotfärbung gebraucht werden.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodanlösung entspricht 16,994 mg Silbernitrat, die Berechnung ist also die gleiche wie bei der Vorschrift des Arzneibuches (s. S. 582).

Das Arzneibuch läßt die *Volhardsche* Methode zur maßanalytischen Bestimmung einiger Schwefelverbindungen, nämlich der *Senföle*, anwenden.

Bringt man eine Senföl enthaltende Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit und Silbernitratlösung zusammen, so gehen folgende Umsetzungen vor sich:



Bei Anwendung eines Überschusses an Silbernitrat wird also ein Teil des Silbers als Schwefelsilber ausgefällt. Wenn man dann den Überschuß an Silber bestimmt und die angewandte Menge kennt, kann man aus der Differenz die Menge des Senföles berechnen.

$$\begin{array}{rclclcl} 2 \text{ Molekeln } \text{NO}_3\text{Ag} & = & 1 \text{ Molekel } \text{Ag}_2\text{O} & = & 1 \text{ Molekel } \text{SCNC}_3\text{H}_5 & \\ 2 \times 169,94 & = & 231,86 & = & 99,12 & \\ 169,94 & & & = & \frac{99,12}{2} = 49,56 & \end{array}$$

Das Normalgewicht des Allylsenföles ist also 49,56 g und jedes Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung entspricht 4,956 mg Allylsenföl.

*) Der Übersichtlichkeit wegen nehmen wir in der ammoniakalischen Silberlösung gelöstes Silberoxyd an.

In ähnlicher Weise ergibt sich, daß 1 cem $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung 5,758 mg Iso-butylsenföl, $\text{SCN} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ (Molekulargewicht 115,16), entspricht.

Oleum Sinapis. Man stellt zunächst eine Lösung von 1 T. Senföl in 49 T. Spiritus (also *Spiritus Sinapis*) dar. 5 cem dieser Lösung bringt man in einen 100 cem-Meßkolben, fügt 50 cem $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung sowie 10 cem Ammoniakflüssigkeit hinzu und läßt im verschlossenen Gefäße unter gelegentlichem Umschütteln 24 Stunden lang stehen.

Man füllt nach 24stündigem Stehen mit Wasser bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter, entnimmt 50 cem des klaren Filtrates, fügt 6 cem Salpetersäure sowie 1 cem Ferriammoniumsulfatlösung hinzu und titriert mit der $\frac{1}{10}$ -n-Rhodanlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung. Es sollen hierzu 16,6—17,2 cem $\frac{1}{10}$ -n-Rhodanlösung erforderlich sein.

Für die Berechnung ist folgendes zu überlegen: Man hatte nur die Hälfte der Reaktionsflüssigkeit entnommen. Für die gesamte Menge würden 33,2—34,4 cem $\frac{1}{10}$ -n-Rhodanlösung verbraucht werden. Angewandt sind 50 cem $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung, es sind daher zur Bildung von Silbersulfid 15,6—16,8 cem der $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung verbraucht worden.

$$\begin{array}{rclcl} 15,6 \times 4,956 \text{ mg} & = & 77,3136 \text{ mg} & = & 0,0773136 \text{ g} \text{ Allylsorhodanid } \text{SCN} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \\ 16,8 \times 4,956 \text{ „} & = & 83,2608 \text{ „} & = & 0,0832608 \text{ g} \text{ „} \text{SCN} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \end{array}$$

Die Lösung von 1 T. Senföl in 49 T. Spiritus hat ein spezifisches Gewicht von 0,835. Die in Arbeit genommenen 5 cem der Mischung wiegen also 4,175 g und enthalten 0,0835 g Senföl. — Es berechnet sich hiernach, daß durch das Arzneibuch ein Gehalt von 92,6 bis 99,7 Proz. Allylsorhodanid für das Senföl gefordert wird.

Spiritus Sinapis. Die Bestimmung ist die gleiche wie die für das Senföl angegebene, da der Unterschied nur darin besteht, daß beim Senföl mit ad hoc hergestelltem Senfspiritus gearbeitet wird. 100 g Senfspiritus sollen 1,84—1,98 g Allylsorhodanid enthalten.

Charta sinapisata. Man bringt 100 qcm in kleine Streifen zerschnittenes Senfpapier in einen Kolben, übergießt mit 50 cem Wasser von 20—25°, läßt zur Entwicklung des Senföles 10 Minuten lang stehen, gibt 10 cem Weingeist und 2 cem Olivenöl hinzu und destilliert 20—30 cem in einen 100 cem-Kolben ab, der mit 10 cem Ammoniak beschickt ist. Man fügt 10 cem $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung zu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und läßt unter öfterem Schütteln 24 Stunden lang stehen. Dann filtriert man, entnimmt 50 cem des klaren Filtrates, fügt 6 cem Salpetersäure und 1 cem Ferriammoniumsulfatlösung zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n-Ammoniumrhodanidlösung. Von dieser sollen zum Eintritt der Rotfärbung nicht mehr als 3,8 cem erforderlich sein.

Da nur die Hälfte des Filtrates benützt wurde, so würden für die gesamte Flüssigkeit 7,6 cem $\frac{1}{10}$ -n-Ammoniumrhodanidlösung verbraucht werden. Zur Bildung von Silbersulfid sind demnach 2,4 cem $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung verbraucht worden.

$$2,4 \times 4,956 \text{ mg} = 11,8944 \text{ mg} = 0,0118944 \text{ g} \text{ Allylsorhodanid}$$

100 qcm Senfpapier sollen also rund 0,012 g Senföl entwickeln.

Spiritus Cochleariae. Der wirksame Bestandteil des Löffelkrautöls und des Löffelkrautspiritus ist sekundäres (Iso-)Butylsenföl, $\text{CSN} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$. Dieses setzt sich in ammoniakalischer Flüssigkeit mit Silbernitrat ebenso um wie das Allylsorhodanid.

$$1 \text{ cem } \frac{1}{10} \text{-n-Silbernitratlösung} = 5,758 \text{ mg Butylsorhodanid}$$

Man bringt in einen 100 cem-Kolben 50 cem Löffelkrautspiritus, sowie 10 cem $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung und 5 cem Ammoniakflüssigkeit und läßt 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Dann füllt man zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter. 50 cem des Filtrates versetzt man mit 3 cem Salpetersäure, sowie 1 cem Ferriammoniumsulfatlösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung. Hierzu sollen 2,2—2,5 cem der $\frac{1}{10}$ -n-Ammoniumrhodanidlösung erforderlich sein.

Da nur die Hälfte des Filtrates verarbeitet worden ist, würden für die gesamte

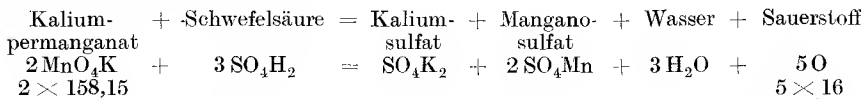
Flüssigkeit 4,4—5 ccm verbraucht werden, d. h. zur Bildung von Silbersulfid sind 5—5,6 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung verbraucht worden.

$$\begin{aligned} 5 \times 5,758 \text{ mg} &= 28,79 \text{ mg} = 0,02879 \text{ g Isobutyliisorhodanid} \\ 5,6 \times 5,758 \text{ mg} &= 32,2448 \text{ mg} = 0,0322448 \text{ g} \quad \text{,,} \end{aligned}$$

Diese Mengen sollen in 50 ccm Löffelkrautspiritus enthalten sein, 100 ccm sollen demnach 0,0576—0,0645 g Isobutyliisorhodanid enthalten.

IV. Oxydimetrische Bestimmungen.

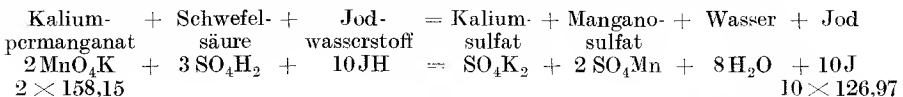
Fügt man Kaliumpermanganatlösung zu einer Lösung, die eine leicht oxydierbare Substanz enthält, so wird das Kaliumpermanganat reduziert, was leicht an dem Verschwinden der Rotfärbung erkannt wird. In einer sauren Lösung (Schwefelsäure) erfolgt die Reduktion des Kaliumpermanganats nach folgender Gleichung:



2 Molekeln Kaliumpermanganat geben also 5 Atome Sauerstoff ab. Daraus berechnet sich das Normalgewicht des Kaliumpermanganats zu $\frac{2 \times 158,15}{10} \text{ g} = 31,63 \text{ g}$ (vgl. S. 552 u. 554).

Wir verwenden für unsere Bestimmungen eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung, die im Liter 3,163 g Kaliumpermanganat enthält, oder weil eine Kaliumpermanganatlösung nicht unbegrenzt haltbar ist, eine Lösung, welche etwa 3—3,2 g Kaliumpermanganat im Liter enthält. Bei letzterer Lösung ist bei den Bestimmungen dann eine Umrechnung erforderlich.

Die Einstellung der Kaliumpermanganatlösung erfolgt mit Hilfe der $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumthiosulfatlösung. Man fügt zu 20 ccm der Kaliumpermanganatlösung etwa 1 g Kaliumjodid und etwa 5 ccm verdünnte Schwefelsäure und titriert das ausgeschiedene Jod wie bei einer jodometrischen Bestimmung (Stärkelösung als Indikator).



$2 \times 158,15 = 316,3 \text{ g}$ Kaliumpermanganat setzen $10 \times 126,97 \text{ g}$ Jod in Freiheit, 3,163 g Kaliumpermanganat = 1 Liter $\frac{1}{10}$ -Normallösung also 12,697 g Jod, soviel wie 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung binden kann. Ist die Kaliumpermanganatlösung genau $\frac{1}{10}$ -normal, so müssen wir für das von 20 ccm der Lösung ausgeschiedene Jod genau 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen, ist die Kaliumpermanganatlösung etwas zu stark, so werden wir mehr Natriumthiosulfatlösung verbrauchen — angenommen: 20,6 ccm. In diesem Falle verdünnen wir die Kaliumpermanganatlösung nicht, sondern rechnen die Resultate mit dem Titer der Lösung um. Der Titer ist das Verhältnis zwischen dem wahren Gehalt der Lösung und dem für die Normallösung berechneten Gehalt. Wir erfahren den Titer, wenn wir die Zahl der Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung durch die Zahl der Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung dividieren, also in unserem Falle $20,6 : 20 = 1,03$. Mit dieser Zahl müßten wir die gefundenen Resultate multiplizieren.

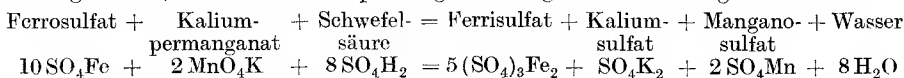
Die Kaliumpermanganatlösung kann zur Bestimmung von Eisen, Wasserstoffsuperoxyd, salpetriger Säure, Oxalsäure (oxalsäures Calcium) etc. dienen. Es sollen hier nur die beiden ersten Fälle besprochen werden.

Die Ausführung der Bestimmungen geschieht, indem man die Kaliumpermanganatlösung zu der zu titrierenden Flüssigkeit, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, hinzufliessen läßt, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet. Ein Indikator ist dabei nicht nötig.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Kaliumpermanganatlösung} = 5,59 \text{ mg Eisen} \\ 1,701 \text{ „ Wasserstoffsuperoxyd}$$

Bestimmung von Eisen.

Etwa 0,1 g *Ferrum pulveratum* (genau gewogen) wird in einem Kolben in etwa 15 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei man den Kolben mit einem Wattepfropfen verschließt, um die Luft möglichst abzuschließen. Der Kolben, der nicht zu klein sein darf, wird schräg gestellt, um zu verhindern, daß die vom entwickelten Wasserstoff mitgerissenen Tröpfchen bis oben in den Hals des Kolbens spritzen. Wenn das Eisen gelöst ist, läßt man Kaliumpermanganatlösung bis zur Rötung zufließen.



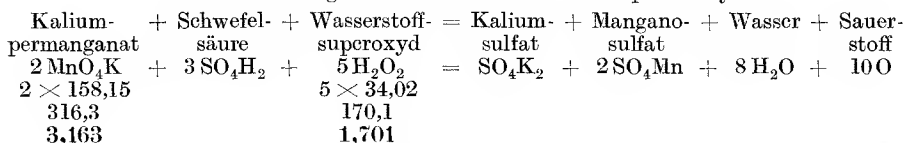
Die Zahl der Kubikzentimeter gibt, wenn die Lösung genau $\frac{1}{10}$ -normal ist, mit 5,59 mg multipliziert die Menge des Eisens an. Bei einer nicht genau $\frac{1}{10}$ -Normallösung muß außerdem noch mit dem Titer multipliziert werden.

Angenommen, es wären für 0,114 g *Ferrum pulveratum* 19,6 ccm Kaliumpermanganatlösung mit dem Titer 1,03 verbraucht worden, so ergibt sich die Menge des Eisens zu $19,6 \times 1,03 \times 5,59 \text{ mg} = 112,85 \text{ mg Fe}$.

Da diese Menge in 114 mg *Ferrum pulveratum* enthalten ist, so enthält das letztere 99 Proz. Eisen.

0,5 g *Ferrum sulfuricum* werden in etwa 50 ccm Wasser und etwa 20 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst. Dann läßt man Kaliumpermanganatlösung bis zur Rötung zufließen und multipliziert die Zahl der Kubikzentimeter mit 5,59 und mit dem Titer.

Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.



$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Normalkaliumpermanganatlösung} = 1,701 \text{ mg H}_2\text{O}_2.$$

Man verdünnt 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung mit Wasser auf 100 ccm, mißt 20 ccm ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und titriert mit Kaliumpermanganatlösung bis zur Rötung. Angenommen, es wären 34 ccm Kaliumpermanganatlösung (Titer 1,03) verbraucht, dann ergibt sich die Menge des Wasserstoffsuperoxyds zu $34 \times 1,03 \times 1,701 \text{ mg} = 59,56902 \text{ mg H}_2\text{O}_2$. Da diese Menge in 2 ccm der Lösung enthalten sind, so enthalten 100 ccm 2978,45 mg, also rund 3 g H_2O_2 .

Stöchiometrische Berechnungen.

Unter Stöchiometrie — von στοιχιστον, stoicheion, Grundstoff, und μετρεῖν, metrein, messen — verstehen wir die Lehre von den Gesetzen, nach denen die Vereinigung von Körpern zu neuen Verbindungen, oder aber die Zerlegung von zusammengesetzten Stoffen in ihre einfacheren Bestandteile vor sich geht. — Stöchiometrische Berechnungen sind daher solche, durch welche wir ermitteln können, in welchen Verhältnissen die eben angeführten Vorgänge, d. h. die Vereinigung oder Scheidung von Körpern, vor sich gehen.

Die Stöchiometrie beruht auf zwei Grundsätzen der Chemie:

1. Die Materie ist unzerstörbar. Sie kann wohl ihre Form, ihren Zustand ändern, aber sie kann nicht verschwinden oder verloren gehen. Ebenso wenig aber kann sie aus sich selbst an Gewicht zunehmen, d. h. sich vermehren. Für jede Zunahme muß sich irgend eine Ursache auffinden lassen, denn aus Nichts kann nicht Etwas werden.

2. Die chemischen Reaktionen (Verbindungen oder Trennungen) erfolgen stets nach unabänderlichen Gewichtsverhältnissen.

Wenn dieser Satz vollkommen richtig ist, und das Gegenteil ist bisher nicht erwiesen, wenn ferner die unabänderlichen Verhältnisse, nach denen die Verbindungen oder Scheidungen der Körper vor sich gehen, für jeden einzelnen Stoff festgestellt sind, so ist es klar, daß wir in der Lage sein müssen, durch Rechnung bestimmen zu können, in welchem Verhältnis die bei der Scheidung eines Körpers sich ergebenden einfacheren Bestandteile desselben auftreten müssen, und in welchen Verhältnissen wir einfachere Körper zusammenbringen müssen, um einen bestimmten zusammengesetzten Körper in bestimmter Menge zu erhalten.

Die stöchiometrischen Berechnungen setzen natürlich eine vollkommene Kenntnis der einschlägigen Reaktionen voraus. In allen Fällen geht man am sichersten zu Werke, wenn man sich zunächst die Fragestellung durchaus klar macht, alsdann die Reaktionsgleichung zu Papier bringt und dann für die einzelnen Symbole die ihnen zukommenden Zahlen einsetzt.

Bei Verbindungen ist die Summe der Gewichte der in ihnen enthaltenen Atome gleich dem Molekulargewicht der betreffenden Verbindungen.

So ist z. B. die Salzsäure, ClH , aus 1 Atom Cl und 1 Atom H zusammengesetzt. Wir finden ihr Molekulargewicht, indem wir die Atomgewichte dieser Elemente addieren:

$$\begin{array}{r} \text{Cl} = 35,45 \\ \text{H} = 1,01 \\ \hline 36,46 = \text{Molekulargewicht von ClH.} \end{array}$$

In gleicher Weise berechnet sich das Molekulargewicht der Schwefelsäure, SO_4H_2 , zu 98,08

$$\begin{array}{r} \text{S} = 32,06 \\ \text{O}_4 = 64 \\ \text{H}_2 = 2,02 \\ \hline 98,08 \end{array}$$

das des Natriumcarbonates, CO_3Na_2 , zu 106,10

$$\begin{array}{r} \text{C} = 12 \\ \text{O}_3 = 48 \\ \text{Na}_2 = 46,10 \\ \hline 106,10 \end{array}$$

Wenn wir nun, wie dies in einigen Beispielen gezeigt werden soll, in den Gleichungen für die Formeln die betreffenden Atom- und Molekulargewichte einsetzen, so müssen wir in allen Fällen darauf achten, daß wir auch wirklich mit denjenigen Größen arbeiten, welche wir durch die Zahlen ausdrücken. Wenn wir beispielsweise durch Rechnung finden, daß wir zu irgend einer Operation 36,46 g Salzsäure, ClH , bedürfen, so müssen wir im Gedächtnis behalten, daß die Verbindung ClH gasförmige Salzsäure (Chlorwasserstoff) ist, von welcher unsere offizinelle Salzsäure nur 25 Proz. enthält. Wir müssen daher zur Erlangung eines richtigen Resultates die vierfache Menge der offizinellen Säure, also 145,84 g, anwenden, denn erst diese Menge enthält 36,46 g der Verbindung ClH .

Haben wir ferner bei irgend einer Operation 106,10 g Natriumcarbonat, CO_3Na_2 , anzuwenden, so würden wir einen Fehler begehen, wenn wir etwa 106,10 g der kristallisierten Soda anwenden wollten. Diese kristallisiert mit 10 Molekeln Wasser ($\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$) und erst 286,3 g derselben enthalten 106,10 g der Verbindung CO_3Na_2 .

Für die im nachfolgenden angeführten Beispiele sind die auf S. 16 wiedergegebenen Internationalen Atomgewichte 1908 benützt worden. Da viele dieser Atomgewichte keine ganzen Zahlen sind, sind die Rechnungen mit den genauen Atomgewichten etwas umständlicher, unter Anwendung der Logarithmen aber leicht auszuführen. Besonders zweckmäßig sind die eigens für chemische Rechnungen bearbeiteten Logarithmen von Küster.

Unbedingt erforderlich ist die Anwendung der genauen Atomgewichte

bei der Berechnung von Analysen, also auch der im vorigen Abschnitt besprochenen maßanalytischen Bestimmungen.

Bei den Rechnungen, die bei der Darstellung von chemischen Präparaten nötig sind, darf man sich die Arbeit durch Abrundung der Atom- und Molekulargewichte erleichtern, besonders in den Fällen, wo der eine oder der andere Stoff im Überschuß vorhanden sein muß und wo es sich nicht um chemisch reine Präparate handelt. Es hat z. B. keinen Zweck, für Schwefelsäure das genaue Molekulargewicht 98,08 in eine Rechnung einzusetzen, wenn man rohe Schwefelsäure verwendet, von der man den Gehalt an SO_4H_2 nur annähernd bestimmt hat. Hier genügt es vollkommen, mit der abgerundeten Zahl 98 zu rechnen.

Für zuweilen erwünschte rasche Kopfrechnungen darf man die Abrundung sogar noch weiter gehen lassen.

In dem Beispiel 1: „Wieviel Natriumchlorid und Schwefelsäure wird gebraucht, um Chlorwasserstoff darzustellen?“ würden wir keinen großen Fehler begehen, wenn wir das Molekulargewicht des Natriumchlorids von 58,5 auf 60 und daß der Schwefelsäure von 98,08 auf 100 abrundeten und weiter berechneten, daß Natriumchlorid rund $\frac{2}{3}$ seines Gewichts ($58,5 = 36,46$) Chlorwasserstoff liefert. 60 T. NaCl und 100 T. SO_4H_2 geben also rund 40 T. ClH .

Für den Anfänger ist es aber zweckmäßig, wenn er sich erst an die genauen Zahlen hält, er lernt dann bald selbst beurteilen, wo eine Abrundung eintreten darf und wo nicht.

Beispiele.

1. Wieviel Natriumchlorid und Schwefelsäure wird gebraucht, um 1000 g offizineller Salzsäure darzustellen?

Die offizinelle Salzsäure ist eine 25prozentige Auflösung von Chlorwasserstoff, ClH , in Wasser. Wir brauchen also nur 250 g wasserfreien Chlorwasserstoff darzustellen und diesen in 750 g Wasser einzuleiten.

Die Gewinnung des Chlorwasserstoffs geschieht bei mäßigem Erhitzen nach der Gleichung



Es entsteht also stets 1 Molekel Chlorwasserstoff aus 1 Molekel Natriumchlorid, oder jede gebildete Molekel Chlorwasserstoff setzt das Vorhandensein einer Molekel Natriumchlorid voraus. Wir berechnen also zunächst, wieviel Natriumchlorid wir für 250 g ClH bedürfen.

$$\text{ClH} : \text{NaCl} = 250 : x$$

$$36,46 \quad 58,5$$

$$x = 401 \text{ g Natriumchlorid.}$$

Nachdem wir diese Zahl gefunden, ist es leicht zu berechnen, wieviel Schwefelsäure wir für die 401 g Natriumchlorid anwenden müssen.

$$\text{NaCl} : \text{SO}_4\text{H}_2 = 401 : x$$

$$58,5 \quad 98,08$$

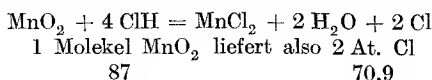
$$x = 672 \text{ g SO}_4\text{H}_2.$$

Die gefundene Zahl 672 bezieht sich aber auf wasserfreie, 100prozentige Schwefelsäure; benützen wir zur Darstellung gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, so müssen wir dem Wassergehalt derselben Rechnung tragen. Da derselbe etwa 4—5 Proz., also rund $\frac{1}{20}$ beträgt, so werden wir $\frac{1}{20}$ der 672 g, also etwa 36 g zuzählen müssen, mithin 401 g Natriumchlorid und 708 g konzentrierte Schwefelsäure anwenden.

In der Praxis darf man aber nicht erwarten, aus 401 g Natriumchlorid genau 250 g Chlorwasserstoff zu erhalten. Verluste sind unvermeidlich und deshalb wird man, wenn man 1000 g 25prozentiger Salzsäure darstellen will, rund 450 g Natriumchlorid und 800 g Schwefelsäure anwenden.

2. Wieviel Salzsäure und Braunstein brauchen wir, um 1000 g Chlorwasser darzustellen?

Wir legen der Berechnung folgende Gleichung zu Grunde.



Das Chlorwasser soll mindestens 0,4, höchstens 0,5 Proz. Chlor enthalten. Für 1000 g haben wir also 5 g Chlor nötig und nach der Gleichung 70,9 : 87 = 5 : x, brauchen wir dafür 6,13 g MnO₂. Ferner haben wir auf 1 Molekel MnO₂ (87) 4 Molekeln ClH (4 × 36,46 = 145,84) nötig. Nach der Gleichung 87 : 145,84 = 6,13 : x brauchen wir für 6,13 g MnO₂ 10,27 g ClH oder 41,08 g 25prozentige offizinelle Salzsäure oder etwa 35 g roher 30prozentiger Salzsäure. Nun müssen wir aber noch berücksichtigen, daß der käufliche Braunstein kein reines Mangansuperoxyd (MnO₂) ist, sondern häufig nur 60—80 Proz. MnO₂ enthält, statt 6,13 g werden wir also etwa 8—10 g zu nehmen haben. Wenn wir dann noch berücksichtigen, daß es aus technischen Gründen zweckmäßig ist, etwa erbsengroße Stückchen Braunstein zu verwenden, die sich nur langsam auflösen, und daß ein Überschuß an Braunstein gar nichts schadet, dann werden wir in der Praxis etwa 25—30 g gekörnten Braunstein nehmen und diesen mit etwa 50 g roher Salzsäure erwärmen. Wir nehmen in der Praxis auch mehr Salzsäure als theoretisch nötig, weil es nicht möglich ist, alles Chlor in dem vorgelegten Wasser aufzufangen und Verluste unvermeidlich sind.

Dieses Beispiel zeigt, wie wenig in der Praxis von der genauen Berechnung zuweilen übrig bleibt, wenigstens bei Versuchen in kleinem Maßstabe. Trotzdem sind aber die genauen Berechnungen von größtem Vorteil, weil sie die Grundlage nicht nur der wissenschaftlichen, sondern auch der praktischen Chemie sind. Bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure im großen und bei jedem anderen chemischen Verfahren sucht man der theoretischen Berechnung so nahe wie möglich zu kommen und letztere ist zur Kontrolle eines Betriebes unerlässlich.

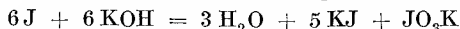
3. Wieviel Kaliumbromid wird aus 200 g Brom erhalten?

Ein Atom Brom liefert eine Molekel Kaliumbromid. Wir machen daher den Ansatz:

$$\begin{array}{rcl} \text{Br : KBr} & = & 200 : x \\ 79,96 & 119,11 & \\ x & = & 298 \text{ g Kaliumbromid.} \end{array}$$

4. Wieviel Jod binden 100 g festes Ätzkali und wieviel Kaliumjodid kann daraus gewonnen werden?

Die Reaktion zwischen Jod und Ätzkali erfolgt nach der Gleichung:



Das gebildete jodsäure Kalium wird durch Glühen mit Kohle gleichfalls in Kaliumjodid umgewandelt, so daß schließlich aus 6 KOH mit 6 J auch 6 KJ resultieren. Wir machen daher den Ansatz:

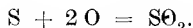
$$\begin{array}{rcl} \text{KOH : J} & = & 100 : x \\ 56,16 & 126,97 & \\ x & = & 226 \text{ g Jod.} \end{array}$$

Um zu finden, wieviel Kaliumjodid erhalten werden wird, erinnern wir uns, daß je 1 Molekel KOH auch 1 Molekel KJ liefert.

$$\begin{array}{rcl} \text{KOH : KJ} & = & 100 : x \\ 56,16 & 166 & \\ x & = & 296 \text{ g Kaliumjodid.} \end{array}$$

5. Wieviel Schwefligsäureanhydrid läßt sich aus 100 g Schwefel erhalten?

Die Verbrennung des Schwefels zu Schwefligsäureanhydrid erfolgt nach nachstehender Gleichung:



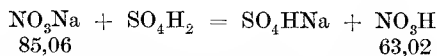
Es entspricht daher jedem Atom Schwefel 1 Molekel SO_2 .

Die aus 100 g Schwefel gebildete Menge SO_2 erfahren wir durch folgenden Ansatz:

$$\begin{array}{rcl} \text{S : SO}_2 & = & 100 : x \\ 32,06 & 64,06 & \\ x & = & 199,8 \text{ g Schwefligsäureanhydrid.} \end{array}$$

6. Wieviel offizinelle Salpetersäure läßt sich aus 1 kg Natronsalpeter gewinnen?

Die Salpetersäure wird durch Destillation von Natronsalpeter mit Schwefelsäure gewonnen.



85,06 T. Natronsalpeter ergeben 63,02 T. Salpetersäure; die Menge NO_3H , welche aus 1000 g Natronsalpeter erhalten werden kann, erfahren wir also durch nachstehende Rechnung:

$$\begin{array}{rcl} 85,06 : 63,02 & = & 1000 : x \\ x & = & 741 \text{ g NO}_3\text{H.} \end{array}$$

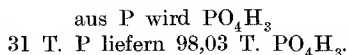
Die Salpetersäure des Arzneibuches ist aber nicht wasserfreie Salpetersäure von der Formel NO_3H , sondern sie ist eine Auflösung von 25 T. dieser Verbindung in 75 T. Wasser; wir müssen daher berechnen, wieviel 25prozentige Säure 741 g der Verbindung NO_3H ergeben, was wir einfach durch Multiplikation mit 4 ausführen.

$$4 \times 741 = 2964.$$

1 kg Natronsalpeter liefert 2964 g Acidum nitricum (25prozentig).

7. Wieviel officinelle Phosphorsäure läßt sich aus 100 g Phosphor gewinnen?

Die Darstellung der Phosphorsäure erfolgt durch Oxydation von Phosphor bei Anwesenheit von Wasser:



Wir berechnen nun, wieviel PO_4H_3 100 g Phosphor liefern müssen.

$$\begin{array}{rcl} \text{P : PO}_4\text{H}_3 & = & 100 \text{ g P : } x \\ 31 : 98,03 & = & 100 : x \\ x & = & 316 \text{ g PO}_4\text{H}_3. \end{array}$$

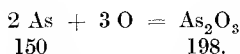
Die officinelle Phosphorsäure aber enthält nur 25 Proz. der Verbindung PO_4H_3 ; wir müssen also berechnen, wieviel 316 g PO_4H_3 uns von solcher 25prozentigen Phosphorsäure liefern werden, was wir durch Multiplikation mit 4 ausführen.

$$4 \times 316 = 1264.$$

100 g Phosphor liefern 1264 g Phosphorsäure (von 25 Proz.).

8. Wieviel Arsenigsäureanhydrid wird durch Verbrennen von 50 g Arsen gewonnen?

Die Bildung des Arsenigsäureanhydrides (Acidum arsenicosum) aus Arsen erfolgt nach nachstehender Gleichung:

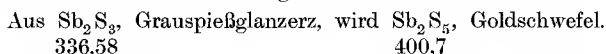


Es geben also 150 T. Arsen 198 T. Arsenigsäureanhydrid; wieviel geben 50 g Arsen?

$$\begin{array}{rcl} 150 : 198 & = & 50 : x \\ x & = & 66 \text{ g Arsenigsäureanhydrid (As}_2\text{O}_3\text{)}. \end{array}$$

9. Wieviel Goldschwefel können 500 g Grauspießglanzerz liefern?

Die Darstellung des Goldschwefels aus dem Grauspießglanzerz (Sb_2S_3) läuft darauf hinaus, daß diesem Schwefel zugeführt wird.



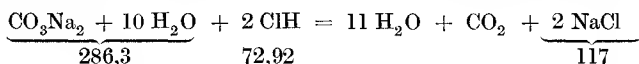
Dabei ergeben 336,58 T. Grauspießglanzerz 400,7 T. Goldschwefel; wieviel ergeben 500 g Grauspießglanzerz?

$$\begin{array}{rcl} 336,58 : 400,7 & = & 500 : x \\ x & = & 595 \text{ g Goldschwefel.} \end{array}$$

Eine solche Ausbeute wird jedoch in der Praxis niemals erreicht werden, da einmal das angewandte Grauspießglanzerz niemals ganz rein ist und ferner bei der Darstellung des Schlipfeschen Salzes die Mutterlaugen, um vorhandenes Arsen zu beseitigen, weggegossen werden.

10. Wieviel Natriumchlorid kann aus 500 g kristallisierter Soda erhalten werden und wieviel officinelle Salzsäure wird dazu gebraucht?

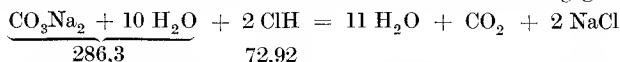
Bei dieser Berechnung ist im Auge zu behalten, daß die Soda mit 10 Molekeln Wasser kristallisiert. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$ ausgedrückt, ihr Molekulargewicht ist daher = 286,3. — Wir berechnen zuerst, wieviel Natriumchlorid erhalten werden wird. Der Reaktionsvorgang läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



286,3 T. Soda liefern also 117 T. Natriumchlorid; wieviel müssen 500 g Soda liefern?

$$\begin{aligned} 286,3 : 117 &= 500 : x \\ x &= 204 \text{ g Natriumchlorid.} \end{aligned}$$

Um nun zu erfahren, wieviel Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen 500 g Soda erforderlich ist, müssen wir uns nochmals das Reaktionsschema vergegenwärtigen.



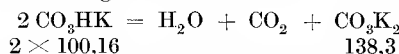
Wir ersehen aus dieser Gleichung, daß zur Umwandlung von 286,3 T. kristallisierter Soda in Natriumchlorid 72,92 T. Salzsäure (ClH) erforderlich sind; wieviel werden also 500 g Soda verbrauchen?

$$\begin{aligned} 286,3 : 72,92 &= 500 : x \\ x &= 127,4 \text{ g ClH.} \end{aligned}$$

Indessen müssen wir uns bewußt bleiben, daß die Verbindung ClH nicht identisch ist mit der von dem Arzneibuch aufgenommenen Salzsäure. Wollen wir diese letztere benutzen, so müssen wir, da sie nur 25 Proz. ClH enthält, die gefundenen 127,4 g mit 4 multiplizieren. Wir erreichen also unseren Zweck mit 509,6 g offizineller Salzsäure.

11. Wieviel Kaliumcarbonat kann aus 500 g Kaliumbicarbonat gewonnen werden?

Beim Erhitzen geht das Kaliumbicarbonat unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser nach folgender Gleichung in Kaliumcarbonat über:

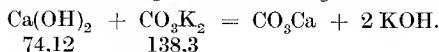


Es werden also 200,32 T. Kaliumbicarbonat 138,3 T. Kaliumcarbonat liefern; wieviel werden 500 g Kaliumbicarbonat ergeben?

$$\begin{aligned} 200,32 : 138,3 &= 500 : x \\ x &= 345 \text{ g Kaliumcarbonat.} \end{aligned}$$

12. Was bedeutet die Prüfungsvorschrift des Arzneibuches bei Kali causticum fusum: „Kocht man eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 10 cem Wasser mit 15 cem Kalkwasser und filtriert, so soll das Filtrat, in überschüssige Salpetersäure gegossen, Gasblasen nicht entwickeln?“

Diese Prüfungsvorschrift soll den Gehalt des Kaliumhydroxyds an Kaliumcarbonat begrenzen. Etwa vorhandenes Kaliumcarbonat setzt sich nämlich mit dem Calciumhydroxyd des Kalkwassers nach folgender Gleichung um:



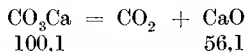
Da (nach S. 561) 15 cem Kalkwasser = 0,0222—0,0249 g Calciumhydroxyd enthalten, so haben wir folgende Ansätze zu machen:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } 74,12 : 138,3 = 0,0222 : x & x = 0,0415 \text{ g CO}_3\text{K}_2 \\ \text{b) } 74,12 : 138,3 = 0,0250 : x & x = 0,0466 \text{ g CO}_3\text{K}_2. \end{array}$$

Da diese Mengen in 1,0 g Kaliumhydroxyd enthalten sein dürfen, so ergibt sich für dieses ein zulässiger Höchstgehalt von 4,15—4,65 Proz. Kaliumcarbonat.

13. Wieviel Ätzkalk kann aus 1000 g Marmor erhalten werden?

Marmor, welcher fast reines Calciumcarbonat ist, geht beim Glühen nach folgender Gleichung in Ätzkalk über:

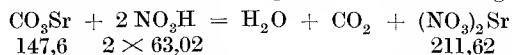


100,1 T. Marmor geben daher 56 T. Ätzkalk; wieviel Ätzkalk geben 1000 g Marmor?

$$\begin{array}{l} 100,1 : 56,1 = 1000 : x \\ x = 560,5 \text{ g Ätzkalk.} \end{array}$$

14. Wieviel Salpetersäure wird gebraucht, um 500 g Strontiumcarbonat in Strontiumnitrat umzuwandeln, und wieviel wird von der letzteren (wasserfreien) Verbindung erhalten?

Die Bildung des Strontiumnitrates erfolgt nach der Gleichung:



Wir ersehen aus derselben, daß 147,6 T. Strontiumcarbonat 211,62 T. Strontiumnitrat ergeben; wieviel wird aus 500 g Strontiumcarbonat gewonnen werden?

$$\begin{array}{l} 147,6 : 211,62 = 500 : x \\ x = 717 \text{ g Strontiumnitrat.} \end{array}$$

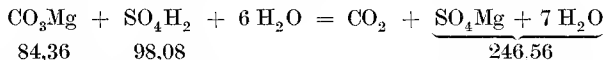
Aus derselben Gleichung erfahren wir, daß zur Sättigung von 147,6 T. Strontiumcarbonat 126,04 T. Salpetersäure (NO_3H) erforderlich sind; wieviel Salpetersäure (NO_3H) werden 500 g Strontiumcarbonat verbrauchen?

$$\begin{array}{l} 147,6 : 126,04 = 500 : x \\ x = 427 \text{ g NO}_3\text{H.} \end{array}$$

Wollen wir officinelle Salpetersäure anwenden, so müssen wir in Betracht ziehen, daß diese nur 25 Proz. NO_3H enthält; wir müßten also die vierfache Menge nehmen = 1708 g officinelle Salpetersäure.

15. Wieviel Magnesiumsulfat (Bittersalz) läßt sich aus 500 g reinem Magnesit gewinnen, und wieviel Schwefelsäure wird dazu gebraucht?

Die Reaktion zwischen Magnesit und Schwefelsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



Wir erfahren daraus, daß 84,36 T. Magnesit 246,56 T. kristallisiertes Bittersalz geben; wieviel geben 500 g Magnesit?

$$\begin{array}{l} 84,36 : 246,56 = 500 : x \\ x = 1461 \text{ g Magnesiumsulfat (SO}_4\text{Mg} + 7 \text{H}_2\text{O).} \end{array}$$

Aus derselben Gleichung ging hervor, daß 84,36 T. Magnesit zur Überführung in Magnesiumsulfat 98,08 T. Schwefelsäure erforderten; wieviel Schwefelsäure ist für 500 g Magnesit erforderlich?

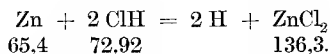
$$\begin{array}{l} 84,36 : 98,08 = 500 : x \\ x = 582 \text{ g SO}_4\text{H}_2. \end{array}$$

Die gefundene Zahl 582 bezieht sich aber auf wasserfreie, 100prozentige Schwefelsäure. Wenden wir die reine Schwefelsäure des Arzneibuches an, so ist zu berücksichtigen, daß dieselbe nur etwa 94—98 Proz. SO_4H_2 enthält; wir müssen daher entweder 582 g wasserfreie oder 600—620 g reine Schwefelsäure benützen.

16. Wieviel Zinkchlorid kann aus 300 g Zink gewon-

nen werden, und wieviel offizinelle Salzsäure wird dazu nötig sein?

Die Bildung des Zinkchlorids aus Zink und Salzsäure ergibt sich durch nachstehende Gleichung:



Es geben also 65,4 T. Zink 136,3 T. Zinkchlorid; wieviel geben 300 g Zink?

$$\begin{array}{l} 65,4 : 136,3 = 300 : x \\ x = 625 \text{ g Zinkchlorid.} \end{array}$$

Aus der nämlichen Gleichung ist ersichtlich, daß zur Überführung von 65,4 T. Zink in Zinkchlorid 72,92 T. Salzsäure, ClH, erforderlich sind; wieviel Salzsäure ist für 300 g Zinkmetall nötig?

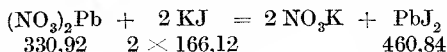
$$\begin{array}{l} 65,4 : 72,92 = 300 : x \\ x = 334,5 \text{ g ClH.} \end{array}$$

Die offizinelle Salzsäure aber enthält nur 25 Proz. der Verbindung ClH. Wir müssen daher von dieser Säure $4 \times 334,5$ g anwenden.

$$x = 1338 \text{ g Acid. hydrochloric. (25 Proz.).}$$

17. Wieviel Bleijodid kann aus 100 g Bleinitrat erhalten werden; wieviel Kaliumjodid muß angewendet werden?

Bleijodid entsteht aus Bleinitrat und Kaliumjodid nach folgender Gleichung:



330,92 T. Bleinitrat geben 460,84 T. Bleijodid; wieviel geben 100 T. Bleinitrat?

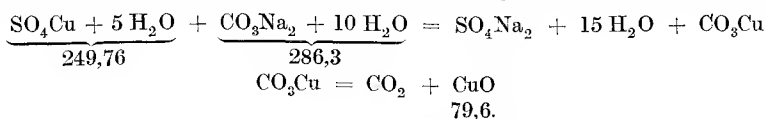
$$\begin{array}{l} 330,92 : 460,84 = 100 : x \\ x = 139 \text{ g Bleijodid.} \end{array}$$

Zur Umwandlung von 330,92 T. Bleinitrat in Bleijodid sind 332,24 ($2 \times 166,12$) T. Kaliumjodid nötig; wieviel sind für 100 g Bleinitrat erforderlich?

$$\begin{array}{l} 330,98 : 332,24 = 100 : x \\ x = 100,3 \text{ g Kaliumjodid.} \end{array}$$

18. Wieviel kristallisiertes Natriumcarbonat ist erforderlich, um 100 g kristallisiertes Kupfersulfat in Kupferoxyd zu verwandeln und wieviel wird von letzterem erhalten?

Die Umwandlung des Kupfersulfates in Kupferoxyd erfolgt in zwei Phasen. Zuerst wird durch Soda Kupfercarbonat gefällt, welches durch schwaches Glühen in Kupferoxyd verwandelt wird. Es ist dabei im Auge zu behalten, daß das Kupfersulfat mit 5 Molekeln H_2O kristallisiert, welche bei der Rechnung berücksichtigt werden müssen.



Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß 249,76 T. kristallisiertes Kupfersulfat 286,3 T. kristallisierte Soda erfordern; wieviel ist für 100 g Kupfersulfat nötig?

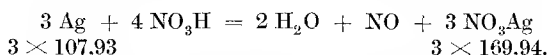
$$\begin{array}{l} 249,76 : 286,3 = 100 : x \\ x = 114,6 \text{ g kristallisiertes Natriumcarbonat.} \end{array}$$

Beim Verfolgen der beiden Gleichungen ergibt sich, daß 249,76 T. kristallisiertes Kupfersulfat schließlich 79,6 T. Kupferoxyd liefern; wieviel werden 100 g Kupfersulfat ergeben?

$$\begin{aligned} 249,76 : 79,6 &= 100 : x \\ x &= 31,8 \text{ g Kupferoxyd (CuO).} \end{aligned}$$

19. Wieviel Silbernitrat läßt sich aus 200 g reinem Silber gewinnen?

Die Umwandlung des Silbers zu Silbernitrat durch Salpetersäure geschieht nach der Gleichung:

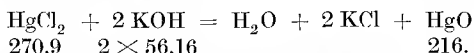


107,93 T. Silber liefern also 169,94 T. Silbernitrat; wieviel liefern 200 g Silber?

$$\begin{aligned} 107,93 : 169,94 &= 200 : x \\ x &= 314,9 \text{ g Silbernitrat (NO}_3\text{Ag).} \end{aligned}$$

20. Wieviel Quecksilberoxyd (Hydr. oxydat. v. h. p.) läßt sich aus 250 g Merkurichlorid gewinnen und wieviel officinelle Kalilauge wird dabei verbraucht?

Die Bildung des gefällten Quecksilberoxyds wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Aus derselben ist ersichtlich, daß 270,9 T. Merkurichlorid (Sublimat) = 216 T. Quecksilberoxyd ergeben; wieviel wird aus 250 g Merkurichlorid resultieren?

$$\begin{aligned} 270,9 : 216 &= 250 : x \\ x &= 199,3 \text{ g Quecksilberoxyd.} \end{aligned}$$

Die obige Gleichung zeigt uns ferner, daß zur Überführung von 270,9 T. Merkurichlorid in Quecksilberoxyd 112,32 T. KOH erforderlich sind; wieviel werden für 250 g Merkurichlorid nötig sein?

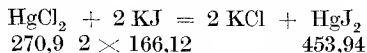
$$\begin{aligned} 270,9 : 112,32 &= 250 : x \\ x &= 103,7 \text{ g Kaliumhydroxyd (KOH).} \end{aligned}$$

Da die officinelle Kalilauge nur 15 Proz. KOH enthält, so müssen wir diejenige Menge suchen, in welcher 103,7 g KOH enthalten sind.

$$\begin{aligned} 15 : 100 &= 103,5 : x \\ x &= 691 \text{ g Liquor Kali caustici.} \end{aligned}$$

21. Es sollen 100 g Merkurijodid (Hydr. bijodat. rubr.) dargestellt werden; wieviel Merkurichlorid und wieviel Kaliumjodid ist dazu erforderlich?

Die Bildung des Merkurijodides aus Merkurichlorid und Kaliumjodid erfolgt nach der Gleichung:



Wir ersehen aus der Gleichung, daß für 453,94 T. Merkurijodid 270,9 T. Merkurichlorid erforderlich sind; wieviel Merkurichlorid werden für 100 g Merkurijodid nötig sein?

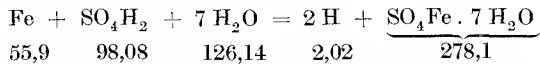
$$\begin{aligned} 453,94 : 270,9 &= 100 : x \\ x &= 59,67 \text{ Merkurichlorid, HgCl}_2. \end{aligned}$$

Für 453,94 Merkurijodid waren ferner 332,24 T. Kaliumjodid erforderlich; wieviel werden für 100 g Merkurijodid gebraucht werden?

$$\begin{aligned} 453,94 : 332,24 &= 100 : x \\ x &= 73 \text{ g Kaliumjodid.} \end{aligned}$$

22. Es sollen 1000 g kristallisiertes Ferrosulfat dargestellt werden; wieviel Eisendraht und wieviel englische Schwefelsäure wird gebraucht werden?

Die Auflösung des Eisens in Schwefelsäure, bezw. die Bildung des Eisensulfates wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Die Formel zeigt, daß 278,1 T. kristallisiertes Ferrosulfat aus 55,9 T. Eisen entstanden sind; aus wieviel entstehen 1000 g?

$$\begin{aligned} 278,1 : 55,9 &= 1000 : x \\ x &= 201 \text{ g Eisen.} \end{aligned}$$

Da jedoch das technische Eisen, z. B. der Eisendraht, nie ganz rein ist und außerdem ein Überschuß an Eisen vorteilhaft ist, wird es sich empfehlen, 210–220 g Eisen in Arbeit zu nehmen.

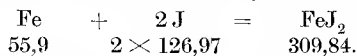
Die Formel zeigt ferner, daß zur Bildung von 278,1 T. kristallisiertem Ferrosulfat 98,08 T. SO_4H_2 nötig sind; wieviel SO_4H_2 ist für 1000 g Ferrosulfat erforderlich?

$$\begin{aligned} 278,1 : 98,08 &= 1000 : x \\ x &= 353 \text{ g SO}_4\text{H}_2. \end{aligned}$$

Da jedoch die englische Schwefelsäure nur etwa 95 Proz. SO_4H_2 enthält, so müssen wir der Zahl 353 den neunzehnten Teil, also 19 zuzählen und 372 g englische Schwefelsäure anwenden.

23. Es sollen 50 g Ferrum jodatum dargestellt werden. Wieviel Jod und Eisen muß angewendet werden?

Die Bildung des Eisenjodürs geht nach folgender Gleichung vor sich:



Es ergibt sich aus dieser Gleichung, daß zur Erlangung von 309,84 T. Eisenjodür 55,9 T. Eisen erforderlich sind; wieviel Eisen ist für 50 g Eisenjodür nötig?

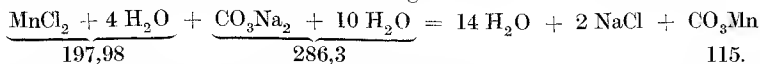
$$\begin{aligned} 309,84 : 55,9 &= 50 : x \\ x &= 9,02 \text{ g Eisen.} \end{aligned}$$

Es sind ferner für 309,84 T. Eisenjodür 253,94 T. Jod erforderlich; wieviel Jod wird für 50 g Eisenjodür verwendet werden müssen?

$$\begin{aligned} 309,84 : 253,94 &= 50 : x \\ x &= 40,97 \text{ g Jod.} \end{aligned}$$

24. Es sollen 100 g Mangancarbonat dargestellt werden. Wieviel Manganchlorür und kristallisierte Soda ist dazu nötig?

Die Umsetzung des mit 4 Molekeln H_2O kristallisierenden Manganchlorürs mit kristallisierter Soda erfolgt nach der Gleichung:



Es sind daher zur Bildung von 115 T. Mangancarbonat 197,98 T. Manganchlorür erforderlich. Wieviel Manganchlorür sind für 100 g Mangancarbonat nötig?

$$\begin{aligned} 115 : 197,98 &= 100 : x \\ x &= 172 \text{ g Manganchlorür MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O.} \end{aligned}$$

Aus derselben Gleichung ist ersichtlich, daß zur Umsetzung von 197,98 T. Mangan-

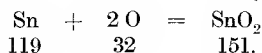
chlorür 286,3 T. kristallisierte Soda nötig sind; wieviel wird für 172 g Manganchlorür verwendet werden müssen?

$$197,98 : 286,3 = 172 : x$$

$$x = 249 \text{ g kristallisierte Soda, } \text{CO}_3\text{Na}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}.$$

25. Wieviel Zinnasche (SnO_2) kann aus 500 g Zinn gewonnen werden?

Die Bildung der Zinnasche aus Zinn wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



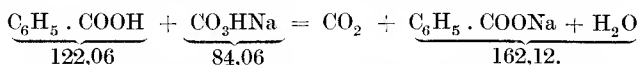
Es entstehen also aus 119 T. Zinn = 151 T. Zinnasche; wieviel Zinnasche bildet sich aus 500 g Zinn?

$$119 : 151 = 500 : x$$

$$x = 634 \text{ g Zinnasche, } \text{SnO}_2.$$

26. Es sollen 200 g Natrium benzoicum dargestellt werden. Wieviel Benzoesäure und wieviel Natriumbicarbonat ist anzuwenden?

Die Bildung des Natriumbenzoates ist durch nachfolgende Gleichung zu veranschaulichen:



Aus dieser Formel ergibt sich, daß zur Bildung von 162,12 T. Natriumbenzoat 122,06 T. Benzoesäure erforderlich sind. Wieviel Benzoesäure ist zur Darstellung von 200 g Natriumbenzoat anzuwenden?

$$162,12 : 122,06 = 200 : x$$

$$x = 150 \text{ g Benzoesäure } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}.$$

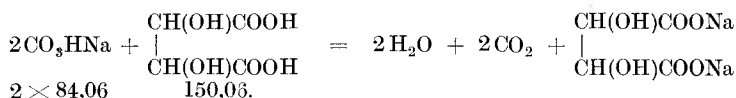
Ferner ist aus der nämlichen Gleichung ersichtlich, daß 122,06 T. Benzoesäure 84,06 T. Natriumbicarbonat verbrauchen. Wieviel Natriumbicarbonat ist für 150 g Benzoesäure nötig?

$$122,06 : 84,06 = 150 : x$$

$$x = 103 \text{ g Natriumbicarbonat, } \text{CO}_3\text{HNa}.$$

27. Wieviel Weinsäure erfordern 2 g Natriumbicarbonat zur Sättigung?

Die Sättigung des Natriumbicarbonates durch Weinsäure wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Es zeigt sich, daß 168,12 T. Natriumbicarbonat 150,06 T. Weinsäure zur Neutralisation bedürfen; wieviel Weinsäure ist für 2 g Natriumbicarbonat erforderlich?

$$168,12 : 150,06 = 2 : x$$

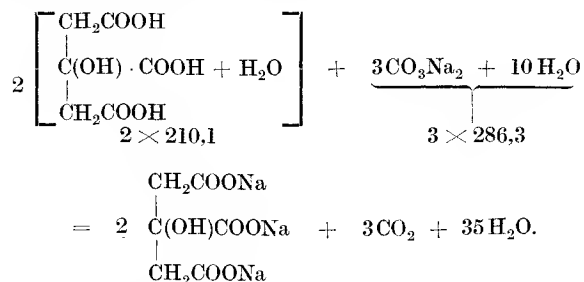
$$x = 1,8 \text{ g Weinsäure}.$$

Die englischen Brausepulver des Arzneibuches enthalten also einen geringen Überschuß an Natriumbicarbonat.

28. Wieviel kristallisiertes Natriumcarbonat ist erforderlich, um 4 g Citronensäure zu neutralisieren?

Die Neutralisation der Citronensäure durch Natriumcarbonat erfolgt nach der Gleichung S. 599. Bei Aufstellung derselben ist im Auge zu behalten, daß die Citronensäure

eine dreibasische Säure ist, und daß sie mit 1 Molekel Wasser kristallisiert. Ferner darf nicht außer acht gelassen werden, daß der kristallisierten Soda die Formel $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Mit Berücksichtigung dieser Tatsachen wird also der Neutralisationsvorgang durch folgende Formel auszudrücken sein:



Es ergibt sich daraus, daß 420,2 T. Citronensäure von 858,9 T. kristallisiertem Natriumcarbonat gesättigt werden. Wieviel Natriumcarbonat ist zur Sättigung von 4 g Citronensäure erforderlich?

$$\begin{array}{l}
 420,2 : 858,9 = 4 : x \\
 x = 8,17 \text{ g kristallisiertes Natriumcarbonat.}
 \end{array}$$

Die *Potio Riveri* enthält daher eine geringe Menge Natriumcarbonat mehr, als zur Sättigung der Citronensäure erforderlich ist.

A n h a n g.

1. Thermometer.

Die Bezeichnung *Thermometer* ist abgeleitet vom griechischen θερμός, thermos, warm, und μετρέιν, metrein, messen, zu deutsch also *Wärmemesser*. Die der Wärmemessung dienenden Apparate gründen sich auf die Erfahrung, daß alle Körper durch Zufuhr von Wärme ausgedehnt werden, durch Entziehung von Wärme (Abkühlung) aber eine Zusammenziehung erleiden. — Zum Messen mittlerer Temperaturen benutzt man vorzugsweise Flüssigkeiten. Diese zeigen jedoch genügende Regelmäßigkeit der Ausdehnung durch Erwärmen und der Zusammenziehung durch Abkühlung nur bei Temperaturen, welche genügend weit von ihrem Siede- und Erstarrungspunkte entfernt sind; in der Nähe dieser Punkte hört die Regelmäßigkeit auf. Wasser z. B. zieht sich durch Abkühlung zusammen, die Zusammenziehung erfolgt aber nur bis zu einer Temperatur von $+4^{\circ}\text{C}$. In diesem Zustande hat es die größte Dichte. Kühlt man es weiter ab, so dehnt es sich wieder aus, bis es bei 0° fest wird, wobei es sich im Gegensatz zu fast allen anderen erstarrenden Körpern plötzlich um etwa den zehnten Teil seines Volumens weiter ausdehnt (vergl. S. 50). Es ist daher einleuchtend, daß mit Wasser gefüllte Thermometer um $+4^{\circ}\text{C}$. keine brauchbaren Resultate geben können. — Als ein vorzügliches Material für Wärmemesser hat man seit langer Zeit das Quecksilber erkannt. Dasselbe erstarrt erst bei -40°C ., es siedet bei 360°C . und zeigt bei Temperaturen, die diesen beiden Punkten nicht zu nahe liegen, außerordentlich regelmäßige Ausdehnung bezw. Zusammenziehung.

Quecksilberthermometer. Man schmilzt eine sehr enge, in allen Teilen gleich weite Glasröhre*) an einem Ende zu und bläst den geschlossenen unteren Teil zu einer kleinen Kugel aus, das obere offene Ende wird zu einer feinen Spitze ausgezogen. Hierauf erwärmt man den kugelförmigen Teil der Röhre in einer kleinen Flamme und taucht alsdann die feine offene Spitze rasch in reines Quecksilber. Durch das Erwärmen war die Luft in der Röhre ausgedehnt und zum größten Teile ausgetrieben worden. Beim Erkalten zieht sich die in derselben noch vorhandene Luft wieder zusammen; so entsteht ein luftverdünnter Raum, in welchen durch den Druck der äußeren Luft Quecksilber hineingetrieben wird. Hatte man geschickt operiert, so ist das Quecksilber bis

*) Um zu entscheiden, ob die Glasröhre in allen Teilen gleich weit ist, bringt man in dieselbe ein Quecksilbertröpfchen und beobachtet, ob der sich bildende Quecksilberfaden in allen Teilen der Röhre gleiche Länge hat.

in die Kugel eingedrungen und in derselben nur noch wenig Luft vorhanden. — Man richtet nun die Röhre wieder auf und erwärmt ihren kugelförmigen Teil so lange, bis alle Luft verdrängt ist, das Quecksilber die ganze Röhre erfüllt und an der oberen Öffnung austritt. Man taucht nun die Röhre wieder rasch in Quecksilber, läßt von neuem Quecksilber eintreten und erhitzt wieder. Hat man hinreichende Mengen Quecksilber in der Kugelhöhle, so erhitzt man von neuem, bis das Quecksilber an der oberen Öffnung austritt. Hierauf wird das dünnere Ende sofort ab- und zugeschmolzen. Die so vorbereitete „Thermometerröhre“ muß nun eine Gradeinteilung oder Skala erhalten, welche dem Beobachter aus dem Stande des Quecksilbers sofort die Temperatur anzeigt. Als wichtig sollen hier die Skalen von *Celsius*, *Réaumur* und *Fahrenheit* besprochen werden.

1. Thermometer nach Celsius. Die Thermometerröhre wird in schmelzendes Eis oder schmelzenden Schnee*) gebracht. Nach einiger Zeit reicht der Quecksilberfaden bis zu einer bestimmten Stelle, welche durch eine Marke gekennzeichnet wird. Hierauf setzt man die Röhre den Dämpfen siedenden Wassers bei 760 mm Barometerstand aus. Der Punkt, bis zu welchem die Quecksilbersäule dann reicht, wird als Siedepunkt des Wassers gekennzeichnet. Diese beiden, eben festgestellten Punkte heißen die *Fundamentalpunkte*, der zwischen ihnen liegende Abstand der *Fundamentala b s t a n d*. Bei dem Celsiusschen Thermometer wird der untere Fundamentalpunkt mit 0 bezeichnet und der Fundamentalabstand in 100 gleiche Teile oder *Grade* eingeteilt, so daß der Siedepunkt des Wassers bei 100° liegt. Für die Temperaturen unterhalb 0° und oberhalb 100° teilt man die Skala mit gleichen Graden weiter, und man bezeichnet die oberhalb 0° liegenden Grade als Wärme- oder +(plus)-Grade, die unterhalb 0° liegenden aber als Kälte- oder —(minus)-Grade. Die Celsiussche Einteilung ist namentlich in Frankreich gebräuchlich, ist aber jetzt auch in Deutschland allen amtlichen und öffentlichen Angaben zu Grunde zu legen.

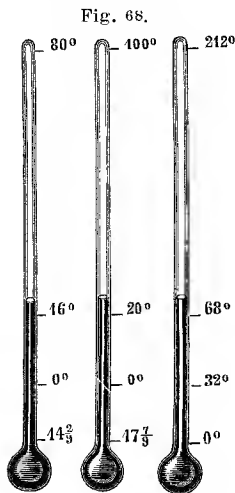
Wissenschaftlichen Angaben liegt, wenn etwas anderes nicht ausdrücklich bemerkt ist, stets die Celsiussche Einteilung zu Grunde. — Ganz bestimmt ist dies der Fall, wenn den Zahlen der Buchstabe C. beigelegt ist.

2. Thermometer nach Réaumur. Die Fundamentalpunkte sind die gleichen wie bei dem vorigen. Der Fundamentalabstand jedoch ist in 80 gleiche Teile eingeteilt, so daß der Siedepunkt des Wassers bei 80° R. liegt. Für Temperaturen unter 0° und über 80° gelten die nämlichen Grade als Einheit. Zur Kennzeichnung der Angaben nach dieser Skala wird den Zahlen der Buchstabe R. zugefügt. — Diese Thermometer sind namentlich in Deutschland leider noch ziemlich verbreitet.

3. Thermometer nach Fahrenheit. Als Nullpunkt setzte *Fahrenheit* die im Winter 1709 herrschende Kälte fest, da er annahm, kälter könnte es überhaupt nicht werden. Er hielt die damals herrschende Kälte für den

*) Die Temperatur, bei welcher Schnee oder Eis schmelzen, ist konstant. Das Erstarren bzw. Gefrieren des Wassers kann unter Umständen bei verschiedenen Temperaturen erfolgen (s. Aggregatzustände). Es ist daher wichtig, für diese Bestimmung schmelzendes Eis oder schmelzenden Schnee zu verwenden.

absoluten Nullpunkt. Künstlich erzeugte er diese Kälte durch eine Mischung von Schnee und Ammoniumchlorid. Den Punkt, bei welchem sich das Quecksilber in einer solchen Mischung einstellt, markierte *Fahrenheit* als Nullpunkt. Als zweiten Fundamentalpunkt wählte er die Temperatur des menschlichen Körpers, die er mit 100 bezeichnete. Oberhalb 100 setzte *Fahrenheit* die Teilung in der gleichen Weise wie unterhalb fort, und so kam der Siedepunkt des Wassers bei 212° F. zu liegen, der Gefrierpunkt bei 32° F. Daß Temperaturangaben die *Fahrenheitsche* Skala zu Grunde liegt, wird durch Hinzufügen des Buchstabens F. ausgedrückt. Diese Thermometer sind besonders in England im Gebrauch. Sie haben den Vorzug, daß bei ihnen innerhalb mittlerer Temperaturen die Unterscheidung von Wärme- und Kältegraden fortfällt; dagegen muß ihnen der Vorwurf gemacht werden, daß die Einteilung ihrer Skala eine durchaus willkürliche ist.



Thermometerreduktionen. Ein Blick auf die nebenstehenden Skalen zeigt uns, daß die Thermometer von *Celsius* und *Réaumur* zueinander in einem ziemlich einfachen Verhältnisse stehen. Die Fundamentalpunkte sind gleich, die Einteilung des Fundamentalabstandes dagegen erfolgt bei C. in 100 T., bei R. in 80 T. Es sind also 100° C. = 80° R. oder 10° C. = 8° R. Es verhalten sich also kurz gesagt *Celsius*- zu *Réaumur*-Graden wie 5 : 4. — Wollen wir also Grade nach *Celsius* in Grade nach *Réaumur* umwandeln, so müssen wir von den Graden nach C. den fünften Teil abziehen. So sind z. B. 20° C. = 16° R. oder 30° C. = 24° R. Umgekehrt müssen wir, um *Réaumur*sche Grade in *Celsius*sche umzurechnen, den ersten den vierten Teil zu zählen. So sind z. B. 12° R. = 15° C. oder 40° R. = 50° C.

Erheblich komplizierter ist die Reduktion der *Fahrenheitschen* Grade in solche nach *Celsius* oder *Réaumur* und umgekehrt. Das obige Schema zeigt uns, daß der Schmelzpunkt des Eises — also der Nullpunkt des *Celsius*- und *Réaumur*-Thermometers — bei 32° F. liegt. Da nun die ganze Skala in 212 Grade eingeteilt ist, so liegen zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und dem Siedepunkt des Wassers 212 — 32, also 180° F. Es verhalten sich demnach Grade nach *Fahrenheit* zu Graden nach *Celsius* oder *Réaumur* nach ihrer räumlichen Ausdehnung wie 18 : 10 bezw. 18 : 8.

Gesetzt wir hätten + 24° C. in *Fahrenheit* umzurechnen, so verfahren wir folgendermaßen:

$$10 : 18 = 24 : x \quad x = 43,2.$$

Dieser gefundenen Zahl aber müssen wir noch die unterhalb des Schmelzpunktes des Eises liegenden 32° F. hinzuzählen: 43,2 + 32 = 75,2 F. Es sind also 24° C. = 75,2° F.

Wieviel Grade nach *Fahrenheit* sind —12° C.?

$$10 : 18 = -12 : x \quad x = -21,6$$

Hierzu müssen wieder 32 addiert werden, —21,6 + 32 = 10,4. Es sind also —12° C. = +10,4° F.

Wollen wir umgekehrt Grade nach F. in Grade nach C. oder R. umrechnen, so müssen wir erst 32 abziehen und dann die Reduktion ausführen. Wieviel Grade nach C. sind 100° F.?

$$100 - 32 = 68 \quad 18 : 10 = 68 : x \quad x = 37,8^\circ \text{ C.}^*)$$

*) Die normale Körpertemperatur beträgt 37,2° C.

Wieviel Grade nach C. sind $+5^{\circ}$ F.?

$$5 - 32 = -27 \quad 18 : 10 = -27 : x \quad x = -15^{\circ} \text{C.}$$

Da das Quecksilber bei -40° C. erstarrt und bei $+360^{\circ}$ C. siedet, so lassen sich Temperaturen unterhalb -30° C. und oberhalb $+300^{\circ}$ C. mit Quecksilberthermometern nicht mehr genau messen. Für Temperaturen bis etwa 500° kann man Quecksilberthermometer noch benutzen, wenn man sie über dem Quecksilber mit Stickstoff unter Druck füllt. Für wissenschaftliche Arbeiten sowie für den Gebrauch in Polargegenden ist auch die Messung niedrigerer Temperaturen als -30° C. erforderlich. Man benutzt dazu Thermometer, welche an Stelle des Quecksilbers gefärbten, wasserfreien Alkohol enthalten. Die durch die Kälte bewirkte Zusammenziehung und durch Wärmezufuhr wieder erfolgende Ausdehnung des Alkohols gibt einen genügenden Maßstab für die Temperaturmessung. Da der Alkohol erst unterhalb -100° C. erstarrt, so eignen sich diese Thermometer besonders zur Messung sehr niedriger Temperaturen. Für noch niedrigere Temperaturen, wie z. B. die der flüssigen Luft, -191° , benutzt man mit niedrig siedendem Petroläther gefüllte Thermometer, da der Petroläther auch bei diesen Temperaturen noch flüssig bleibt.

Um höhere Temperaturen zu messen, bedient man sich für wissenschaftliche Zwecke der sogenannten Luftthermometer. Diese beruhen darauf, daß sich die Luft bei den bisher beobachteten Temperaturen sehr regelmäßig ausdehnt und zusammenzieht. Die Ausdehnung der Luft wird durch den Druck gemessen, den sie auf eine Quecksilbersäule ausübt. Für gröbere, namentlich Fabrikzwecke, benutzt man auch Metalllegierungen oder Porzellankegel von bekanntem Schmelzpunkt. — Einen Anhalt für ungefähre Schätzungen gibt außerdem die Farbe, die ein Körper bei höheren Temperaturen annimmt. Durch allmähliche Wärmezufuhr wird ein Körper rotglühend bis weißglühend und durchläuft mehrere Stadien, deren Temperaturen annähernd festgestellt sind. Dunkelrotglühend ist ein Körper zwischen 700 und 900° C., hellrotglühend zwischen 900 und 1200° C., weißglühend bei etwa 1500° C.

Maximal- und Minimalthermometer. Namentlich für meteorologische Beobachtungen ist es erwünscht, die höchste und niedrigste Temperatur, welche innerhalb eines beliebigen Zeitabschnittes stattfand, kennen zu lernen. Solche Thermometer, welche selbsttätig diese Auskunft geben, nennt man Maximal- und Minimalthermometer. — Zwei Thermometer sind horizontal auf einem Brette befestigt, doch so, daß die Kugeln nach entgegengesetzten Richtungen liegen (Fig. 69). Das eine Thermometer ist mit Quecksilber, das andere mit Weingeist gefüllt. Das erstere zeigt die höchste Temperatur (das Maximum) an, indem bei steigender Temperatur von dem Quecksilber ein feiner Stahlstift vorwärts geschoben wird, der, wenn das Quecksilber bei abnehmender Temperatur sich zusammenzieht, liegen bleibt. In dem Weingeistthermometer liegt ein Glaskörperchen, welches beim Zusammenziehen der Flüssigkeit, also bei Abnahme der Temperatur, mitgenommen wird, aber liegen bleibt, wenn die Flüssigkeit sich wieder ausdehnt. — Hat man die Ablesung gemacht, so werden durch sanftes Neigen des Brettes die beiden Körperchen wieder an das Ende des Fadens zurückgebracht, und das Instrument ist zu weiterem Gebrauche fertig. Bei anderen Arten dieser Thermometer befindet

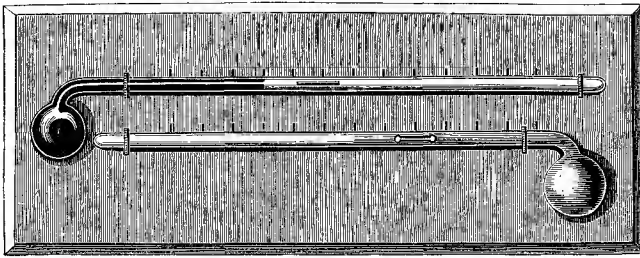
sich auch in dem Minimalthermometer ein Stahlstiftchen. Nach der Ablesung werden die Stiftchen dann durch einen Magneten wieder in die richtige Lage gebracht.

Benützung der Thermometer. Wohl kein anderes, wissenschaftlichen Zwecken dienendes Instrument ist in gleicher Weise auch in nicht wissenschaftlichen Kreisen verbreitet, als gerade das Thermometer. Kein anderes dient wie dieses so mannigfachen praktischen Zwecken. Und doch ist über die Art seiner Benützung in manchen Kreisen so wenig bekannt.

Je nach dem Zwecke, welchem ein Thermometer dienen soll, richtet sich die äußere Ausstattung desselben. Zu chemischen Zwecken dienende besitzen meist eine schlanke zylindrische Form, die eine Einführung in Kolben etc. leicht möglich macht. Zur Messung heißer Flüssigkeiten dienende — Badethermometer, Maischthermometer — sind in der Regel mit einer Holzfassung unkleidet. Zimmerthermometer sind meist in der Weise eingerichtet, daß die Thermometerröhre auf einem Brettchen befestigt ist, welches die Skala enthält.

Im praktischen Leben wird das Thermometer wohl am häufigsten zur Messung der Lufttemperatur angewendet, aber gerade in dieser Beziehung vielfach unrichtig. Meist begnügt sich der Beobachter damit, dem Instrument einen schattigen Platz an-

Fig. 69



zuweisen, und glaubt dann, sein „Thermometer im Schatten“ zeige ihm nun die wirkliche richtige Lufttemperatur an. Das ist ein Irrtum. Die Sonnenstrahlen sind gar nicht im stande, die Luft direkt zu erwärmen, sie gehen durch diese hindurch, ohne ihre Temperatur zu erhöhen. Gelingen sie jedoch auf den Erdboden, so werden sie von diesem aufgenommen, in dunkle Wärmestrahlen umgewandelt und sind nun im stande, die in der Nähe des Erdbodens befindlichen Luftschichten zu erwärmen. Und wie der Erdboden verhalten sich die meisten anderen festen Körper, z. B. Mauern, Pfähle etc. Es findet also die Erwärmung der Luft nicht direkt durch die Sonnenstrahlen, sondern durch die vom Erdboden oder anderen Körpern ausgestrahlte Wärme statt. Daraus ergibt sich, daß die Lufttemperatur unter günstig gewählten Versuchsbedingungen in der Sonne die gleiche sein muß wie im Schatten. Will man also die wirkliche Lufttemperatur erfahren, so hänge man sein Thermometer so auf, daß es von der Wärmestrahlung des Erdbodens und der Umgebung möglichst wenig beeinflusst wird. Man bringe es also nicht etwa in unmittelbarer Nähe eines Gebäudes an, z. B. am Fenster, sondern stelle es möglichst im Freien in einem hölzernen Gehäuse auf, welches der Luft möglichst nach allen Richtungen Zutritt gewährt.

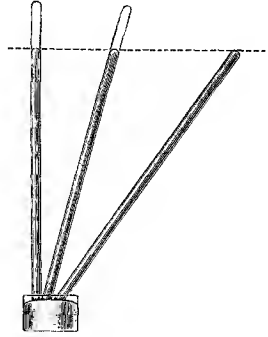
Behandlung der Thermometer. Sie sind vor plötzlichen Erschütterungen, namentlich vor zu plötzlichem Temperaturwechsel, sorgfältig zu schützen. Im Verlaufe der Zeit verändern sich auch die besten Thermometer infolge einer Kontraktion des Glases, „sie gehen herauf“. Es müssen diese Instrumente daher ab und zu revidiert werden. Thermometer aus „Jenaer Normalglas“ (erkenntlich an einem eingeschmolzenen roten Faden) zeigen diese Übelstände nur in sehr geringem Maße. Thermometer aus Jenaer Normalglas werden zur Eichung durch die Normal-Eichungskommission zugelassen.

2. Barometer.

Torricellis Versuch. Füllt man eine etwa 1 m lange, an einem Ende geschlossene Glasröhre ganz mit Quecksilber an und taucht dann das offene Ende, indem man die Öffnung mit dem Finger verschließt, in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß, so zeigt es sich, daß beim Entfernen des Fingers das Quecksilber aus der Röhre nicht vollkommen ausfließt, sondern an einem Punkte der Röhre stehen bleibt, der von der Oberfläche des Quecksilbers in dem Gefäße ungefähr 760 mm entfernt ist. Beim Neigen der Röhre füllt das Quecksilber die Röhre vollständig an, sowie der senkrechte Abstand des höchsten Punktes von der Oberfläche des Quecksilbers im unteren Gefäß weniger als 760 mm beträgt. Dieser Versuch wurde 1643 von *Torricelli*, einem Schüler *Galileis*, angestellt. Der über dem Quecksilber befindliche leere Raum heißt die *Torricellische Leere* (*Vacuum Torricellianum*).

Schon *Torricelli* erläuterte den von ihm angestellten Versuch dahin, daß das Quecksilber durch den Druck der Luft im Gleichgewicht erhalten würde. Es gelang ihm jedoch nicht, seine Zeitgenossen von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen, da *Galilei* für eine analoge Erscheinung, nämlich das Aufsteigen von Wasser in Saugpumpen, als Ursache den *horror vacui*, d. h. das Bestreben der Natur, leere Räume auszufüllen, angegeben hatte. Durch einen von *Pascal* 1648 angeregten Versuch wurde diese Frage dahin entschieden, daß in der Tat der Luftdruck das Aufsteigen des Quecksilbers verursache. *Pascal* veranlaßte einen Verwandten, mit einem gefüllten Torricellischen Apparat den Puy-de-Dôme — einen 970 m hohen Berg in Frankreich — zu besteigen. Dabei ergab es sich, daß am Fuße des Berges das Quecksilber in der Röhre wohl den gewöhnlichen Stand zeigte, daß es aber immer mehr sank, je höher man sich vom Erdboden entfernte; beim Abstieg zu Tale fing es wieder an zu steigen und nahm in der Ebene wieder seinen ursprünglichen Stand ein. Durch diesen Versuch war bewiesen, daß das Quecksilber in der Torricellischen Röhre wirklich durch den Druck der umgebenden Luft im Gleichgewicht erhalten wird und zugleich der Gedanke nahegelegt, den Stand des Quecksilbers im Torricellischen Apparat zur Messung des Luftdruckes zu benützen. Solche Apparate, welche zur Messung des Luftdruckes dienen, heißen *Barometer*, von *βαρὺς*, *barūs* (schwer), *μετρέιν*, *metrein* (messen), und, wenn sie Quecksilber enthalten, *Quecksilberbarometer*.

Fig. 70.

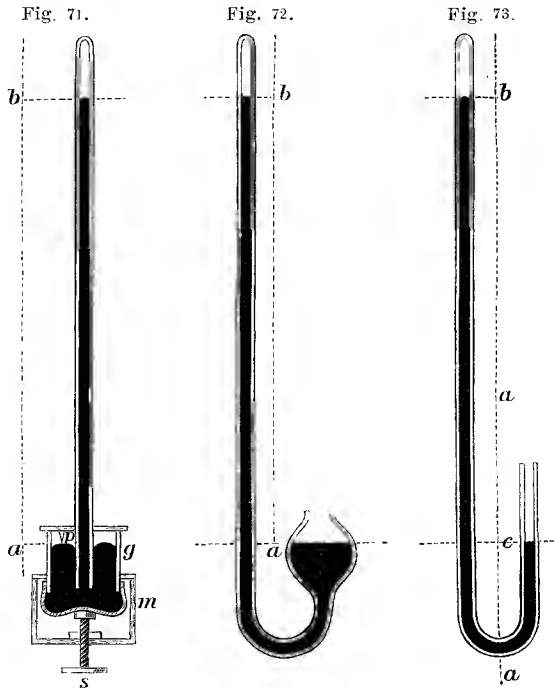


Quecksilberbarometer.

Die verschiedenen Abarten des Quecksilberbarometers sind alle nach dem Prinzip der Torricellischen Röhre konstruiert; nach ihren verschiedenen Formen unterscheidet man *Gefäßbarometer*, *Phiolenbarometer* und *Heberbarometer*.

1. Gefäßbarometer entsprechen vollkommen dem ursprünglichen Torricellischen Instrumente: eine etwa 800 mm lange, einseitig geschlossene Glasröhre wird mit Quecksilber gefüllt und mit dem offenen Ende in Quecksilber getaucht. Eine am Rohre angebrachte, in Millimeter geteilte Skala ermöglicht, den Stand des Quecksilbers abzulesen. Als Nullpunkt der Skala wird das mittlere Niveau des Quecksilbers in dem unteren Gefäß angenommen. — Dieses Instrument hat die Nachteile, daß es zu seiner Füllung sehr viel Quecksilber beansprucht, sowie daß, während der Nullpunkt der

Skala ein- für allemal festgelegt ist, das Niveau des unteren Gefäßes sich verändert, je nachdem das Quecksilber in dem Rohre fällt oder steigt; die Ablesungen werden daher ungenau. Diesem Übelstande hat man dadurch abgeholfen, daß man das Niveau des unteren Gefäßes beweglich machte. In Fig. 71 steht die Barometerröhre in einem gläsernen Zylinder *g*, der unten durch eine Lederüberbindung geschlossen und in den weiteren Messingzylinder *m* eingesetzt ist. Am Deckel des Glases ist eine Elfenbeinspitze *p* eingesetzt, welche den Nullpunkt angibt. Man hebt oder senkt mittels der Schraube *S* das in dem Ledersacke befindliche Quecksilber so lange, bis das Elfenbeinstäbchen *p* genau die Oberfläche des Quecksilbers berührt.



Die Oberfläche des Quecksilbers in dem Gefäße steht dann genau am Nullpunkt der Barometerrohre und die Ablesung wird genau.

2. Phiolenbarometer. Bei diesem ist das Gefäß durch eine seitlich angebrachte, birnenförmig erweiterte Kugel ersetzt. Diese Instrumente haben mit den Gefäßbarometern den Übelstand gemein, daß die Ablesungen des veränderlichen Nullpunktes wegen nicht ganz genau ausfallen (Fig. 72).

3. Heberbarometer. Es besteht aus einer überall gleich weiten Röhre, welche so gebogen ist, daß der eine Schenkel etwa 1 m lang, der andere aber stark verkürzt ist. Der längere Schenkel wird zugeschmolzen. Derselbe entspricht nach dem Füllen des Apparates mit Quecksilber der Torricellischen Röhre, der kürzere, nur zum Teil mit Quecksilber gefüllte Schenkel

vertritt die Stelle des Gefäßes (Fig. 73). — Dieses Instrument gestattet die genauesten Ablesungen. Da die Röhre in beiden Schenkeln gleich weit ist, so steigt das Quecksilber in dem einen Schenkel stets um ebensoviel, wie es in dem anderen Schenkel fällt. Das Ablesen wird vereinfacht, indem man die Skala entweder beweglich macht und dann jedesmal den Nullpunkt derselben auf das Niveau des Quecksilbers in dem kürzeren Schenkel einstellt, oder indem man beide Schenkel mit einer eingezätzten Teilung versieht. Des längeren Schenkels Teilung beginnt mit Null in der Höhe des Endes des kürzeren und läuft nach oben hin. Bei dem kürzeren Schenkel beginnt die Teilung von seiner oberen Öffnung nach unten hin. Addiert man die Zahlen, bei denen sich das Quecksilber in beiden Schenkeln einstellt, so hat man den Barometerstand.

Die Brauchbarkeit eines Quecksilberbarometers hängt von verschiedenen Bedingungen ab:

1. Der Raum über dem Quecksilber (die Torricellische Leere) muß wirklich luftleer sein, damit das Steigen des Quecksilbers nicht durch eingeschlossene Luft beeinträchtigt wird. — Diese Bedingung ist schwer zu erfüllen, da die Luft der Glaswandung hartnäckig anhaftet und außerdem das Quecksilber gleichfalls Luft absorbiert enthält. Man erreicht den gewünschten Zweck dadurch, daß man das Quecksilber in dem Rohr auskocht, bis alle Luft ausgetrieben ist.

2. Das zum Füllen benützte Quecksilber muß chemisch rein sein. — Die Höhe der Barometersäule hängt von dem spezifischen Gewicht der eingefüllten Flüssigkeit ab. — Enthält nun das verwendete Quecksilber erhebliche Mengen anderer Metalle, so ändert sich das spezifische Gewicht und damit die Höhe der Barometersäule.

3. Bei allen Ablesungen ist das Instrument in senkrechte Lage zu bringen; als Marke dient stets der höchste Punkt der konvexen Quecksilberoberfläche.

Anaeroidbarometer.

Die Quecksilberbarometer sind für stationäre Verwendung vorzüglich brauchbare Instrumente. Will man sie aber bei sich führen, so ist ihr Transport der leichten Zerbrechlichkeit wegen mit vielen Unannehmlichkeiten verknüpft. Es war daher die Erfindung metallener, wenig zerbrechlicher Barometer, der sogenannten Anaeroidbarometer (von α privat. und $\alpha\eta\rho$, aer, Luft, also luftleer), ein großer Fortschritt.

Eine metallene Kapsel ist mit einem elastischen, wellenförmig gestalteten Deckel verschlossen und luftleer gemacht. Durch den Druck der äußeren Luft würde der Deckel in die Kapsel gedrückt werden; dies wird aber verhindert durch eine Spiralfeder, welche mittels eines Hebels den Kapseldeckel so weit hebt, daß er der äußeren Luft das Gleichgewicht hält. — Nimmt der äußere Luftdruck zu, so wird der elastische Deckel entsprechend in den luftleeren Raum hineingedrückt; nimmt der Luftdruck dagegen ab, so wird der Deckel durch die Spirale in die Höhe gehoben. Diese Bewegungen werden auf einen Zeiger übertragen und können an der Skala abgelesen werden.

Die Anaeroidbarometer, auch *Holostérique*-Barometer genannt, sind leicht transportabel und wenig zerbrechlich. Für den Reisegebrauch werden sie etwa in der Größe von Taschenuhren angefertigt. Sie gehen an-

fänglich sehr genau, mit der Zeit aber vermindert sich die Elastizität der Metallgehäuse und der Spiralen, und die Angaben werden ungenau. Man muß daher solche Barometer von Zeit zu Zeit mit einem Quecksilberbarometer vergleichen.

Die Anwendung der Barometer geschieht durchweg auf Grund der Tatsache, daß sie den Druck der Luft anzeigen. Der letztere entspricht am Meeresspiegel einer Quecksilbersäule von durchschnittlich 760 mm Höhe, und diese wird als normaler Barometerstand angenommen. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen werden die Resultate, falls das Gegenteil nicht ausdrücklich angegeben ist, stets auf diesen Barometerstand (760 mm) berechnet, außerdem wird derselbe in der Regel auf die Temperatur von 0° reduziert, denn durch höhere Temperaturen erfährt das Quecksilber eine Ausdehnung, welche für wissenschaftliche Beobachtungen von der Barometerhöhe abzuziehen ist. Die Ausdehnung des Quecksilbers beträgt für 1° C. $\frac{1}{5550}$, kann deshalb in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

Von den vielen Anwendungen, welche das Barometer erfährt, wollen wir nur anführen die Höhenmessung (Hypsometrie) und die Wetterprognose.

1. Höhenmessung. Die Dichte der Luft nimmt mit der Erhebung von der Erdoberfläche in fast proportionalem Verhältnis ab. Es beruht dies darauf, daß die Luft ein zusammendrückbarer Körper ist, daß also die unteren Schichten unter dem Druck der gesamten Lufthöhe, höher gelegene Schichten aber nur unter dem Druck eines Teiles der Lufthöhe stehen. Ist man also im Stande, den Luftdruck zu bestimmen, so kann man aus diesem einen ziemlich genauen Schluß auf die Höhe eines Punktes ziehen. Nur ist es notwendig, daß man, beispielsweise bei der Messung eines Berges, zu der nämlichen Zeit Barometerbeobachtungen im Tale anstellt, da ja der Luftdruck, wie wir gleich sehen werden, kein konstanter ist, sondern stetig wechselt. Aus der Differenz der Barometerstände läßt sich die Höhe eines Punktes berechnen. Für diese Zwecke sind in recht praktischer Weise kleine Anaeroidbarometer konstruiert, deren Skala aus dem Barometerstande sofort die Ablesung der Höhe in Metern gestattet.

2. Wetterprognose. Neben dem Thermometer ist wohl das Barometer in seiner Eigenschaft als Wetterprophet das populärste wissenschaftliche Instrument.

Die Anwendung des Barometers zu diesem Zwecke beruht darauf, daß die Luftdruckverhältnisse in engstem Zusammenhange mit den Witterungsverhältnissen stehen. Wahrscheinlich größtenteils auf dynamischen Wege, jedoch unter Mitwirkung des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre, entstehen, meist über dem Meere, große Luftwirbel, die in ihrem Innern einen durch die Kondensationswärme des Wasserdampfes unterstützten aufsteigenden Luftstrom unterhalten, der an anderer Stelle wieder niedersteigt. Unter diesem Luftstrom, der am Boden Luft an sich saugt und so den Wind an der Erdoberfläche erzeugt, ist der nach unten wirkende Luftdruck vermindert, am meisten gegen die Mitte des Wirbels hin, wo das Barometer seinen niedrigsten Stand hat, während der Luftdruck nach allen Seiten von diesem Orte steigt. Mit dem aufsteigenden Luftstrom ist zugleich infolge der mit der Höhe abnehmenden Temperatur und des hier herrschenden geringeren Drucks starke Kondensation des Wasserdampfes verbunden, die Bewölkung und Regen zur Folge hat. Die Gebiete niederen Drucks, also auch schlechten Wetters, schlagen nun gewisse, je nach Jahreszeit, sowie Druck- und Temperaturverteilung verschiedene Bahnen ein. Nähert sich ein solcher Wirbel dem Orte des Beobachters, so beginnt die Quecksilbersäule des Barometers zu sinken. Die Kenntnis dieser, auf der nördlichen Erdhalbkugel meist von Westen nach Osten gerichteten Bahnen, und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Tiefdruckgebiete ergibt die Grundlage für die wissenschaftliche Wetterprognose.

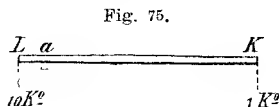
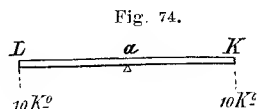
3. Wagen.

Alle Körper ziehen sich gegenseitig an; die Stärke der Anziehungskraft ist proportional der Masse der Körper, d. h. sie ist umso größer, je größer die Masse eines Körpers ist. In dieser Weise äußern alle Körper, welche sich auf der Erde befinden, Anziehungskräfte aufeinander. Dieselben sind aber verschwindend gering im Vergleich zu der

Kraft, mit welcher die Erde infolge ihrer großen Masse alle irdischen Körper anzieht. Diese Kraft nennen wir die **Anziehungskraft der Erde, Schwerkraft oder Gravitation**. Die gesamte Anziehungskraft aller Teile der Erde ergibt eine Kraft, deren Richtung von allen Punkten durch den Erdmittelpunkt geht. Aus diesem Grunde werden alle Körper nach dem Erdmittelpunkt hingezogen. — Entfernen wir einen Körper von der Erdoberfläche, so zeigt er das Bestreben, wieder zu dieser zurückzukehren, „er will zu Boden fallen“. Verhindern wir das Herabfallen dadurch, daß wir ihn aufhängen oder ihm eine genügend starke Unterlage geben, so wird dadurch die Anziehungskraft der Erde nicht aufgehoben; sie bleibt vielmehr bestehen und äußert sich durch den Zug oder Druck, den der am Fallen gehinderte Körper auf seine Befestigung oder Unterlage ausübt. — Diesen Druck (oder Zug) nennen wir das (absolute) **Gewicht** eines Körpers.

Unter **Wagen** verstehen wir Instrumente, welche dazu dienen, das Gewicht oder die Schwere der Körper festzustellen durch Vergleichen mit demjenigen bekannter Körper (der Gewichte). Da die für uns in Frage kommenden Wagen sämtlich auf den Hebelgesetzen beruhen, so sollen zunächst die wichtigsten der letzteren besprochen werden.

Unter einem **Hebel** verstehen wir einen um einen Punkt drehbaren (gewöhnlich langgestreckten) Körper, an dem an einem Punkte eine Kraft, an einem anderen eine Last angreift. Liegt der Drehpunkt zwischen den



Angriffspunkten von Kraft und Last, so nennen wir den Hebel **zweiarmig**, andernfalls **einarmig**. Ein Schubkarren ist ein **einarmiger**, eine Wage ein **zweiarmiger Hebel**. Die Entfernung der Last oder der Kraft vom Drehpunkt nennt man den **Hebelarm**. Sind beim zweiarmigen Hebel beide Hebelarme gleich lang (Fig. 74), so nennt man den Hebel **gleicharmig**, andernfalls **ungleicharmig** (Fig. 75).

Ein **gleicharmiger Hebel** ist im Gleichgewicht, wenn an beiden Enden gleiche Kräfte wirken, wenn also die Kraft K gleich der Last L ist. Ein **ungleicharmiger Hebel** dagegen ist im Gleichgewicht, wenn Kraft und Last sich umgekehrt verhalten wie die Länge ihrer Hebelarme. In Fig. 74 ist die Last $L = 10 \text{ kg}$; die Kraft K am längeren Hebelarme beträgt 1 kg . Der Hebel KL wird im Gleichgewicht sein, wenn aK 10mal länger ist als aL .

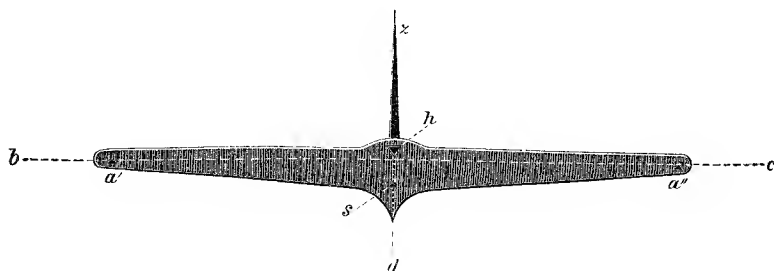
Die gebräuchlichsten Wagen sind Anwendungen des gleicharmigen Hebels. Der wichtigste Bestandteil derselben ist der **Wagebalken** (Fig. 76), ein in besonderer Weise konstruierter gleicharmiger Hebel. — An demselben sind nachstehende Punkte und Teile zu unterscheiden: der **Unterstützungspunkt** h , der **Schwerpunkt** s , die **Aufhängepunkte** a' und a'' und die **Zunge** z .

Ein richtig konstruierter Balken muß nachstehende Anforderungen erfüllen:

1. Der **Unterstützungspunkt** muß **senkrecht etwas**

oberhalb des Schwerpunktes liegen. Fielen Schwerpunkt und Unterstützungspunkt zusammen (man denke an eine im Mittelpunkte drehbare kreisrunde Scheibe), so würde der Balken bei gleicher Belastung in jeder Lage im Gleichgewichte sein, er würde also nicht schwingen; bei der geringsten Belastungsdifferenz würde er, ohne zu schwingen, sich stark neigen oder gar senkrecht stellen. — Läge jedoch der Unterstützungspunkt unterhalb des Schwerpunktes, so würde der Balken bei gleicher Belastung zwar im Gleichgewicht sein, bei der geringsten Belastungsdifferenz aber würde er

Fig. 76.



sich überschlagen, d. h. er würde das Bestreben haben, seine obere Seite nach unten zu kehren.

2. Die Entfernung vom Unterstützungspunkt bis zu den beiden Aufhängpunkten muß gleich sein, d. h. der Balken muß gleicharmig sein. Wäre dies nicht der Fall, so würde ein an dem kürzeren Arme wirkendes Gewicht einem gleichen, am längeren Arme wirkenden nicht das Gleichgewicht halten können.

3. Die Aufhängpunkte müssen mit dem Unterstützungspunkte in einer Ebene liegen, d. h. man muß sie durch eine gerade Linie bc verbinden können.

Schwerpunkt und Unterstützungspunkt dürfen also niemals zusammenfallen; der erstere muß senkrecht unter dem letzteren liegen und die Verbindungslinie beider muß rechtwinklig sein zur Verbindungslinie der Aufhängpunkte. Je weiter nun Schwerpunkt und Unterstützungspunkt auseinander liegen, umso weniger empfindlich ist eine Wage; die Empfindlichkeit steigt, je mehr sich beide Punkte nähern. An besseren Wagen ist senkrecht ober- oder unterhalb des Schwerpunktes, z. B. bei d , eine verstellbare Schraube angebracht. Durch Verstellen derselben kann der Schwerpunkt dem Unterstützungspunkt genähert oder von ihm entfernt und dadurch die Empfindlichkeit der Wage reguliert werden.

Auch das Material und die Bearbeitung des Balkens sind für sein Funktionieren von Wichtigkeit. Der Balken darf nicht zu schwer sein, doch muß er genügende Festigkeit, dabei möglichst wenig Elastizität besitzen, damit die Aufhängpunkte mit dem Unterstützungspunkte in einer Ebene bleiben. Stahl oder Eisen benützt man nur für ganz grobe Wagebalken; für bessere Wagen ist sorgfältig gehämmertes Messing ein vorzügliches Material; für die feinsten Wagebalken wird gegen-

wärtig das leichte Aluminium verwendet. — Damit an dem Unterstützungspunkte und den Aufhängepunkten möglichst wenig Reibung vorhanden ist, und die Gewichte auch wirklich an diesen Punkten wirken, gibt man diesen die Form dreikantiger Achsen aus gehärtetem Stahl und läßt ihre Schneiden auf Pfannen von Stahl oder Achat spielen. — Bei den Säulenwagen ruht der Balken auf einer feststehenden Stahl- oder Achatpfanne, bei den Handwagen in der sogenannten Schere.

Da die Empfindlichkeit einer Wage bei zunehmender Belastung, weil der Schwerpunkt infolge der, wenn auch geringen Durchbiegung der Wagebalken sinkt, abnimmt und hierbei die Eigenschwere des Instrumentes gleichfalls in Frage kommt, so pflegt man für verschiedene Gewichtsmaxima verschiedene Wagen zu besitzen. Eine Notiz auf dem Balken gibt an, welche größte Tragfähigkeit einer solchen Wage zugemutet werden darf. Eine gut konstruierte Wage muß bei voller Belastung noch etwa $\frac{1}{10\,000}$ der Maximalbelastung durch einen deutlichen Ausschlag anzeigen, d. h. eine 10 g-Wage muß bei Belastung mit 10 g auf beiden Seiten noch durch 0,001 g einen deutlichen Ausschlag zeigen. — Eine Wage mit 0,5 kg muß noch deutlich bei voller Belastung 0,05 g anzeigen u. s. w.

Die Prüfung und Behandlung einer Wage ergibt sich nach dem Gesagten von selbst. Es handelt sich zunächst darum, festzustellen, ob die genannten Bedingungen erfüllt sind; die Behandlung muß bezwecken, den guten Zustand zu erhalten. Zur Prüfung bringe man die leere Wage durch Auflegen von Papierstückchen etc. ins Gleichgewicht und wäge dann irgend einen Gegenstand recht genau. Ist vollkommenes Gleichgewicht erzielt, so muß, wenn man jetzt Gegenstand und Gewicht auswechselt, das Gleichgewicht erhalten bleiben, andernfalls ist die Wage nicht gleicharmig. Um die Empfindlichkeit zu prüfen, beschwert man die Wage beiderseits mit der höchsten zulässigen Belastung und sieht dann, ob das für diese Belastung vorgeschriebene Teilgewicht im Stande ist, einen deutlichen Ausschlag hervorzubringen. Erfüllt die Wage diese Bedingungen und schwingt sie dabei ruhig und gleichmäßig, so ist sie richtig konstruiert. — Um Wagen im guten Zustande zu erhalten, muß man sie vor schädlichen (Säuredämpfe) und gewaltsamen (Stöße, zu große Belastung) Einflüssen möglichst schützen. Die Reinigung des Balkens beschränke sich auf ein Entfernen des Staubes mit einem Pinsel; die Schneiden und Pfannen werden mit Leder abgerieben. Um dieselben vor Rost zu schützen, darf man sie mit einer minimalen Menge Vaseline abreiben, doch sei man damit vorsichtig, denn ein wenig zu viel erzeugt Adhäsion zwischen Schneide und Pfanne, und Adhäsion schädigt die Empfindlichkeit der Wage. Um Säulenwagen bei Nichtbenützung vor Schwingen zu schützen, beschwert man sie einseitig, etwa mit den Tarierbechern, feinere Instrumente besitzen „Arretierungen“, d. h. Vorrichtungen, durch welche Balken und Schalen so in der Schwebe gehalten werden, daß Pfannen und Schneiden sich nicht berühren. — Handwagen werden am besten in der üblichen Weise aufgehängt.

Bevor man eine Wägung, namentlich mit Handwagen, ausführt, überzeuge man sich von dem brauchbaren Zustande der Wage, denn gar häufig kommt es vor, daß die Haken der Handwagen sich verschlingen; in diesem Falle wirkt das Gewicht nicht am Aufhängepunkt, die Wägung wird also falsch.

Dezimalwagen. Dieser Instrumente bedient man sich vorteilhaft zum Abwägen größerer Lasten. Sie sind eine Kombination von Hebeln und beruhen auf dem Gesetz, daß ein ungleicharmiger Hebel dann im Gleichgewicht ist, wenn Kraft und Last sich umgekehrt verhalten wie die Länge ihrer Hebelarme, d. h. ein 10mal längerer Hebelarm wird durch $\frac{1}{10}$ des am kürzeren Arme wirkenden Gewichtes im Gleichgewicht erhalten.

Die Dezimalwage (Fig. 77) besteht aus dem ungleicharmigen Hebel AB und der einen einarmigen Hebelarm bildenden Brücke, die ihrerseits mit ihrem Drehpunkt auf einem zweiten einarmigen Hebel ruht. Der Hebelarm AC ist 10mal so lang wie das Stück CD . Eine in D wirkende Last würde also durch den 10. Teil ihres Gewichtes, welcher bei A angehängt ist, im Gleichgewicht erhalten werden. Die Wägungen würden jedoch unbequem werden, wenn die Brücke nicht vorhanden wäre. Dieselbe ist so konstruiert, daß das Verhältnis der Entfernung von $CD : CB$ dasselbe ist wie $FK : HK$. Dadurch

man übereingekommen, als Einheit für alle flüssigen und festen Körper das Gewicht des Wassers anzunehmen, während für gasförmige Körper teils das Gewicht der Luft, teils dasjenige des Wasserstoffes als Einheit gilt. — Außerdem ist hervorzuheben, daß bei wissenschaftlichen Angaben, falls nichts anderes bemerkt ist, stets das Gewicht eines Volumen Wassers von $+4^{\circ}$ als Einheit vorausgesetzt wird; die für die Praxis und namentlich für die Pharmazie geltenden Angaben dagegen sind fast durchweg auf Wasser von 15° Temperatur als Einheit bezogen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten ist die für uns wichtigste und kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Am besten ist es natürlich, wenn der in Frage kommende Körper die Vergleichstemperatur von 15° besitzt; für Fälle, in denen diese Voraussetzung nicht zutrifft, existieren für die gebräuchlichsten Substanzen Tabellen, welche über die spezifischen Gewichte bei verschiedenen Temperaturen Aufschluß geben.

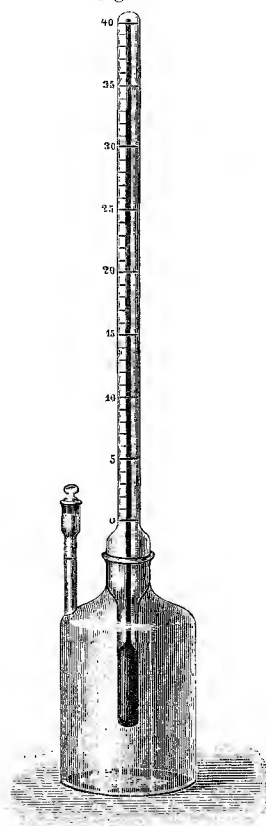
1. Durch direkte Wägung. Man benützt hierzu *Pyknometer* genannte Gläschen, deren Volumeninhalt genau bekannt ist. Angenommen, man habe ein Pyknometer, das genau 100 g Wasser von 15° faßt. Wollen wir mit diesem das spezifische Gewicht von *Spiritus dilutus* oder *Chloroform* bestimmen, so verfahren wir folgendermaßen: Das vollkommen trockene und Lufttemperatur besitzende Gläschen wird tariert, darauf mit der zu untersuchenden Flüssigkeit erst ausgespült und dann bis zur Marke angefüllt (Fig. 79) oder bis zum Rande gefüllt und dann mit dem fein durchbohrten Glasstopfen (Fig. 78) geschlossen, so daß die Flüssigkeit aus der Öffnung des Stopfens austritt. Man wischt nun sorgfältig etwa übergeflossene Anteile ab und bestimmt das absolute Gewicht des Inhaltes. Dasselbe muß bei *Spiritus dilutus* 89,2—89,6 g, bei Chloroform 148,5—148,9 g betragen. Aus diesen Zahlen, welche das absolute Gewicht der zu untersuchenden Substanzen repräsentieren, erhalten wir durch Division*) mit dem absoluten Gewichte des gleichen Volumens Wasser (100 g) die betreffenden spezifischen Gewichte.

$$\begin{array}{rcl} \frac{89,2}{100} = 0,892 & \quad & \frac{89,6}{100} = 0,896 \text{ für Spiritus dilutus.} \\ \frac{148,5}{100} = 1,485 & \quad & \frac{148,9}{100} = 1,489 \text{ für Chloroform.} \end{array}$$

Es ist selbstverständlich gleichgültig, welchen Inhalt das Fläschchen hat, in der Praxis aber empfehlen sich Gläser, deren Inhalt möglichst einfachen Zahlen entspricht, also 100, 50 etc. g-Gläser. Vorteilhaft ist es ferner, ein für allemal das Gewicht des Gläschens auf diesem mit einem Diamanten ganz fein zu notieren.

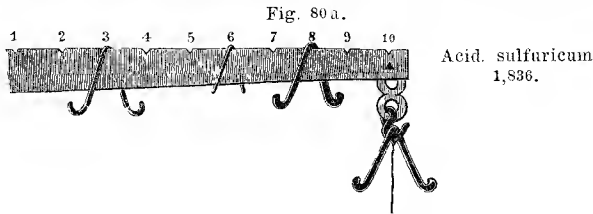
2. Durch Instrumente, welche auf dem Archimedesschen Prinzip beruhen. Die Beobachtungen, welche dieser Naturforscher und Philosoph

Fig. 79.

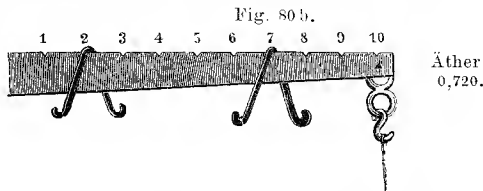


*) Jede Division ist ein Vergleich zweier Größen.

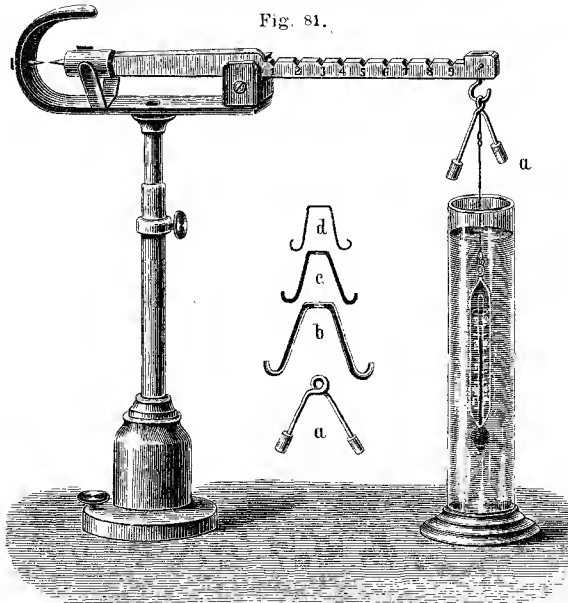
über das spezifische Gewicht gemacht hatte, werden in dem Satze zusammengefaßt, daß ein Körper in einer Flüssigkeit soviel an Gewicht verliert, als das Gewicht des von ihm verdrängten Volumens der betreffenden Flüssigkeit beträgt. Angenommen, wir hätten einen genau 100 g wiegenden und 100 ccm Wasser verdrängenden Zylinder, so würde dieser, in Wasser gebracht,



gar nichts wiegen; in *Spiritus* gebracht, würde er, da 100 ccm desselben 83 g wiegen, diese 83 g seines Gewichtes verlieren und nur 17 g wiegen u. s. w.



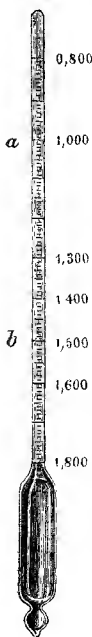
a) Die hydrostatische Wage. Obgleich sich jede gute Balkenwage für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes einrichten läßt, so ist doch das von *Mohr*



angegebene Instrument, die *Mohrsche Wage* (eine Abart derselben ist die sogenannte *Westphalsche Wage*, Fig. 81), hierfür ganz besonders im Gebrauch. — Die *Mohrsche*

Wage hat einen gleicharmigen Balken, dessen einer Arm von dem Drehpunkt bis zum Aufhängepunkt in 10 gleiche Teile geteilt ist. Der Aufhängepunkt dieses Armes trägt an einem Platindraht einen Glaskörper, dem ein am ungeteilten Arme angebrachtes Gegengewicht genau das Gleichgewicht hält. Als Gewichte sind dem Instrument Draht-
haken beigegeben, von denen die beiden größten jeder genau so viel wiegen, als das Gewicht des von dem Glaskörper verdrängten Wassers (bei 15°) beträgt. Das zweite Gewicht ist $\frac{1}{10}$, das dritte $\frac{1}{100}$ der ersten Gewichte. Beim Gebrauche taucht man den Glaskörper ganz unter die Flüssigkeit und belastet nun den Balken mit den Gewichten so lange, bis Gleichgewicht eintritt. Bei Wasser würde eins der größten Gewichte bei 10 gerade das Gleichgewicht herstellen, es zeigt also hier das spezifische Gewicht 1,00 an. Schiebt man dasselbe Gewicht auf den Einschnitt 9, so wiegt es hier

Fig. 82.



nur $\frac{9}{10}$ so schwer, bei 8 nur $\frac{8}{10}$ so schwer; die ersten Dezimalen werden also durch die großen Gewichte angezeigt, sofern diese innerhalb der Einschnitte 1 und 10 ruhen. Die zweite Gewichtsgröße zeigt die zweiten Dezimalen, die dritte Gewichtsgröße die dritten an. Es würde also bei Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Schwefelsäure und des Äthers die Verteilung der Gewichte durch die Zeichnungen Fig. 80 a u. b erläutert sein. Fallen zufällig zwei Gewichte auf denselben Einschnitt, so hängt man das kleinere an den Haken des größeren.

b) Durch Aräometer. Bringt man einen Gegenstand in Wasser, so wird er, falls er leichter ist als die von ihm verdrängte Wassermenge, schwimmen, d. h. er wird nur bis zu einem gewissen Punkte in das Wasser eintauchen, so weit nämlich, bis die verdrängte Wassermenge gleich seinem absoluten Gewicht ist. Bringt man denselben Körper in eine leichtere Flüssigkeit als Wasser, z. B. Spiritus, so wird natürlich erst ein größeres Volumen derselben als vorher vom Wasser dem absoluten Gewichte des Körpers gleich sein, der Körper wird also in Spiritus tiefer einsinken als in Wasser. Umgekehrt wird der nämliche Gegenstand in einer schwereren Flüssigkeit als Wasser, z. B. in Chloroform weniger tief einsinken, weil vom Chloroform schon ein geringeres Volumen als vom Wasser dem absoluten Gewicht des Körpers gleichkommt. Hiernach sind die „Aräometer“ genannten Instrumente konstruiert. Dieselben sind hohle Glaskörper, die an ihrem Ende, um ihnen die senkrechte Lage zu sichern, durch Quecksilber oder Bleischrote stark beschwert sind; nach oben hin verzüngen sie sich zu einer überall gleichweiten Spindel, welche die Skala enthält. — Nehmen wir an, ein Aräometer (Fig. 82) sänke in Wasser von 15° bis zur

Fig. 83.



Marke *a* ein, in einer von uns hergestellten Probenflüssigkeit von 1,5 spezifischem Gewicht bis zum Punkte *b*, so würden wir den Raum zwischen *a* und *b* in fünf gleiche Teile teilen und auf diese Weise die ersten Dezimalen bestimmen können. Die gleiche Teilung könnten wir nach oben und unten hin verlängern. Wenn die Spindel dünn genug ist, daß die Teilstrecken weit genug auseinander liegen, können wir auch die zweiten und unter Umständen auch noch die dritten Dezimalen durch Teilung der Zwischenräume in $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ Teile feststellen. Auf diese Weise würden wir genötigt sein, mit sehr langen und zerbrechlichen Apparaten zu arbeiten. Man benützt daher in der Praxis mehrere kleinere Instrumente, welche das spezifische Gewicht nur innerhalb gewisser Grenzen anzeigen (Fig. 83).

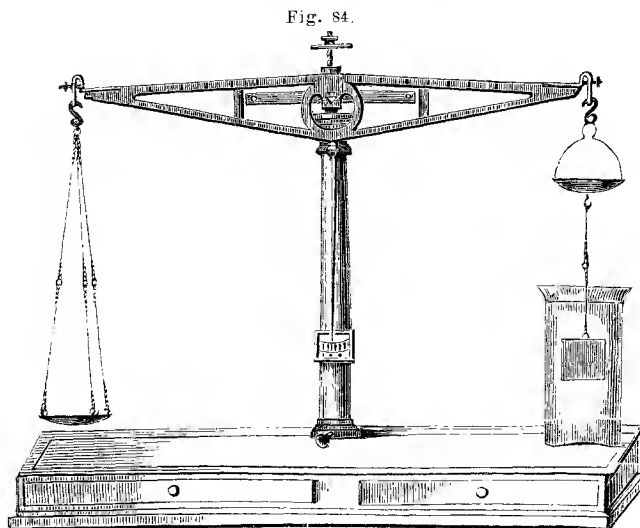
Eine besondere Art von Aräometern sind die Alkoholometer. Dieselben tragen an Stelle der gewöhnlichen, auf Wasser bezogenen Skala eine solche, welche sofort den Prozentgehalt des Alkohols abzulesen gestattet. Die amtlich benützten Alkoholometer enthalten in ihrem weiteren Teil in der Regel auch noch ein Thermometer.

Bei dem Gebrauche der Aräometer ist von Wichtigkeit, daß man sie in

nicht zu enge Zylinder einsenkt, damit sie im Schwimmen nicht von der Adhäsion der Glaswandungen beeinflußt werden; daß sie beim Ablesen die Gefäßwandung nicht berühren dürfen, versteht sich hieraus von selbst.

Die Ablesung ist nicht da vorzunehmen, wo die Flüssigkeit sich als „Wulst“ an der Spindel heraufgezogen hat, sondern man liest da ab, wo der Flüssigkeitsspiegel — wenn man sich den Wulst wegdenkt — die Skala schneiden würde.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper geschieht durch die hydrostatische Wage (Fig. 84).



Derselben ist zu diesem Zwecke eine kleinere mit einem Haken versehene Wagschale beigegeben, in welchen ein Metall(Platin)draht eingehängt werden kann. Angenommen, man wolle das spezifische Gewicht des Bleies bestimmen, so verfährt man dazu folgendermaßen: Man hängt das zu untersuchende Bleistück an den unter der kleinen Wagschale befindlichen Platindraht und wägt es. Das Gewicht soll in unserem Falle 50 g sein. Dann taucht man das an der Wage hängende Bleistück in ein Becherglas mit destilliertem Wasser von 15° und legt nun auf die kleine Schale so viele Gewichte, daß die Wage wieder im Gleichgewicht ist. Die hierzu nötigen Gewichte geben den Gewichtsverlust des Bleistückes im Wasser an: also das Gewicht des von dem Bleistück verdrängten Wassers. Zu unserem Falle würden 4,38 g nötig sein. Dividiert (vergleicht) man das Gewicht des Bleies mit dem des gleichen Volumens Wasser, so erhält man das spezifische Gewicht des Bleies = 11,4.

$$50,0 : 4,38 = 11,4.$$

Diese Bestimmungen können auch mit jeder Hand- oder Tarierwage ausgeführt werden; man hängt dann den Draht an den Bügel oder an eine Schnur der Wagschale an.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten gehört zu den im pharmazeutischen Laboratorium regelmäßig vorkommenden Operationen. Oft ist man in der Lage, namentlich bei Salzlösungen, Säuren, Alkohol, Äther u. s. w., aus dem spezifischen Gewicht einen Schluß auf deren Gehalt oder Reinheit zu ziehen. Eine Ausnahme macht die Essigsäure,

aus deren spezifischem Gewicht man nicht ohne weiteres auf ihren Gehalt schließen kann (siehe S. 350).

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper ist namentlich für die Mineralogie, Geologie und Metallindustrie von Bedeutung. So kann durch dieselbe z. B. festgestellt werden, ob Münzen, Schmucksachen u. s. w. echt sind, da die Edelmetalle, namentlich Gold und Platin, sich durch ihr hohes spezifisches Gewicht auffallend von den unedlen unterscheiden.

Spezifisches Gewicht gasförmiger Körper. Bestimmungen des spezifischen Gewichtes gasförmiger Körper sind Operationen, welche im pharmazeutischen Laboratorium kaum ausgeführt werden.

Rechnerisch ist das spezifische Gewicht von Gasen leicht zu bestimmen. Nimmt man den Wasserstoff als Einheit an, so ist das spezifische Gewicht aller elementaren Gase (d. h. aller gasförmigen Elemente) gleich dem Atomgewichte. Z. B. ist das spezifische Gewicht des Sauerstoffs = 16, des Stickstoffs = 14, des Chlors = 35,5. Das spezifische Gewicht der gasförmigen Verbindungen dagegen ist = dem halben Molekulargewicht. So ist z. B. das spezifische Gewicht der Kohlensäure = 22, dasjenige der Salzsäure = 18,25, dasjenige des Ammoniaks = 8,5, des Methans = 8 u. s. w.

Wählt man nicht den Wasserstoff als Einheit, sondern die Luft, so hat man die vorher gefundenen spezifischen Gewichte durch 14,44 (s. S. 33) zu dividieren. Alsdann findet man die spezifischen Gewichte (Luft = 1) für Wasserstoff = 0,06925, für Sauerstoff = 1,108, für Chlor = 2,459, für Kohlensäure = 1,523 u. s. w.

5. Freier Fall der Körper.

Wenn wir einem Körper seine Unterlage entziehen, so fällt er zu Boden. Das ist eine Beobachtung, welche wir täglich machen können und die uns daher ohne weiteres einleuchtet. Fragen wir uns nun, aus welcher Ursache das Herabfallen geschieht, so müssen wir uns in Erinnerung bringen, daß alle Körper aufeinander Anziehungskräfte ausüben (S. 608), daß aber bei allen irdischen Dingen die Anziehungskraft, welche sie aufeinander äußern, verschwindend gering ist im Vergleich zu der Kraft, mit der sie sämtlich von der Erde angezogen werden. Diese Anziehungskraft der Erde, auch **Schwerkraft**, **Gravitation**, genannt, ist die Ursache des Falles. Wir denken uns die Schwerkraft im Mittelpunkt der Erde konzentriert, also von dort aus mit der größten Energie wirkend, und können nunmehr den Fall als eine Anziehung aller irdischen Körper nach dem Erdmittelpunkt hin erklären. Lassen wir nun ein Geldstück und ein Stück Papier aus gleicher Höhe und zu gleicher Zeit zu Boden fallen, so können wir beobachten, daß das Geldstück sehr viel früher als das Papierstück den Erdboden erreicht. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß dem Fallen der Körper durch die **Luft** ein Widerstand entgegengesetzt wird, der von der Ausdehnung der Oberfläche im Verhältnis zum Gewicht abhängig ist. Daß dem in der Tat so ist, davon können wir uns sehr leicht überzeugen, wenn wir den Widerstand der Luft beseitigen, d. h. wenn wir das Fallen im **luftleeren Raum** vor sich gehen lassen. Wir machen dann die Beobachtung, daß alle

Körper, also auch ein Geldstück und ein Papierstück, gleich schnell zu Boden fallen.

Die Schwerkraft wirkt auf der Erdoberfläche am stärksten; je weiter sich ein Körper von der Erde entfernt, desto weniger stark wirkt die Anziehungskraft der Erde auf ihn ein. Die Anziehungskraft nimmt ab im Quadrat der Entfernung. Ist z. B. die Anziehungskraft auf der Erdoberfläche = 1, so wird sie in einer Entfernung, die dem Erdhalbmesser gleich ist (rund 6300 Kilometer), nur noch $\frac{1}{4}$ so stark wirken. — Daß sich das in der Tat so verhält, ersieht man daraus, daß wir schon auf hohen Bergen eine Verminderung der Schwerkraft beobachten können. Ferner wirkt die Schwerkraft an den beiden Polen der Erde stärker als am Äquator. Dies erklärt sich aus der Form der Erde, die bekanntlich eine an den Polen abgeplattete Kugel ist. Die Abplattung beträgt nach *Bessel* $\frac{1}{299}$, d. h. der kleinste Durchmesser (zwischen den beiden Polen) ist um $\frac{1}{299}$ kleiner als der größte, die Äquatoriallinie verbindende. Es ergibt sich hieraus, daß die Erdoberfläche am Äquator weiter entfernt ist vom Erdmittelpunkt als an den beiden Polen und daß die Schwerkraft auf die am Äquator befindlichen Körper der größeren Entfernung vom Mittelpunkt der Erde wegen in schwächerem Maße einwirkt, als auf die an den beiden Polen befindlichen. Die Richtigkeit dieses Schlusses ist durch den Versuch bewiesen worden; es wurde festgestellt, daß am Äquator das absolute Gewicht der nämlichen Körper ein geringeres ist als in der Nähe des Nordpols; ein und dasselbe Pendel macht am Äquator weniger Schwingungen als in der Nähe des Nordpols, die Fallgeschwindigkeit der Körper am Äquator ist geringer wie diejenige in höheren Breiten. — Die Fallbewegung und -geschwindigkeit ist seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, durch welche festgestellt wurde, daß die Fallbewegung eine gleichförmig beschleunigte ist, d. h. daß die Geschwindigkeit gleichmäßig mit der Dauer der Fallzeit wächst.

Geschwindigkeit ist der von einem in Bewegung befindlichen Körper in der Zeiteinheit durchlaufene Weg (meist gemessen nach Sekunden und Metern).

Beschleunigung ist Zuwachs an Geschwindigkeit; sie kann auch negativ sein und heißt dann Verzögerung.

Um dieses Gesetz dem Verständnis näher zu bringen, wollen wir ein einfaches Beispiel wählen. — Wenn wir einer Schaukel einen Stoß versetzen, so wird sie aus ihrer Gleichgewichtslage herausgebracht, sie entfernt sich von uns, kehrt infolge der Schwerkraft wieder in ihre senkrechte Lage zurück, schwingt aber, dem Gesetze der Trägheit folgend, in der Richtung auf uns zu weiter. Sie schwingt also nach dem ersten Stoße, wie jedermann bekannt ist, mit einer gewissen Kraft hin und her. Erteilen wir der Schaukel einen zweiten, dritten u. s. w. Stoß, so gelingt es, sie zu einer Höhe zu bringen, die wir durch einen einzigen Stoß niemals erreichen würden.

Woher kommt das? — Durch den ersten Stoß schwingt die Schaukel mit einer gewissen Kraft hin und her. — Sie würde diese Kraft behalten, wenn dieselbe nicht durch die Reibung und den Widerstand der Luft allmählich verloren ginge. — Versetzen wir ihr nun einen zweiten Stoß, so addiert sich die Kraft, mit welcher derselbe ausgeführt wurde, zu derjenigen, welche die Schaukel schon hatte, die Bewegung wird also beschleunigt werden. Und jeder neue Stoß wird zu der vorhandenen Kraft wieder neue hinzufügen, die Bewegung wird durch jeden weiteren Stoß neue Beschleunigung erfahren. Ähnliche Verhältnisse gelten für den freien Fall der Körper.

Das Fallen der Körper wird durch die Anziehungskraft der Erde verursacht. Diese Kraft aber wirkt auch noch auf den bereits im Fallen begriffenen Körper ein; es kommt daher zu derjenigen Kraft, mit der der fallende Körper sich ursprünglich nach dem Erdzentrum hin bewegte, fortwährend neue Kraft hinzu, die Bewegung wird eine beschleunigte.

Durch zahlreiche Versuche ist festgestellt worden, daß ein fallender Körper in den zugänglichen Höhen in der ersten Sekunde einen Weg von etwa 5 m (genau 4,90 m) zurücklegt. Wir können daher sagen, die Schwerkraft der Erde wirkt so auf ihn ein, daß er in der Sekunde 5 m zurücklegt. — Da nun die Fallgeschwindigkeit des Körpers zu Anfang des Fallens = 0 war, so muß der fallende Körper, wenn er in gleichförmig beschleunigter Weise in der Sekunde 5 m durchlaufen hat, am Ende der ersten Sekunde eine Fallgeschwindigkeit von 10 m pro Sekunde besitzen, d. h. er würde, wenn sich die Geschwindigkeit nicht mehr änderte, in der nächsten und in jeder weiteren Sekunde je 10 m zurücklegen. Daran wolle man also festhalten: Ein fallender Körper hat am Ende der ersten Sekunde eine Geschwindigkeit von 10 m, hat aber in der That nur einen Raum von 5 m durchlaufen. Nun wirkt die Schwerkraft auch in der zweiten Sekunde auf den fallenden Körper in gleicher Weise wie in der ersten Sekunde ein, d. h. sie erteilt ihm eine weitere Endgeschwindigkeit von 10 m. Da der fallende Körper aber am Ende der ersten Sekunde schon eine Endgeschwindigkeit von 10 m hatte, so wird er zu Ende der zweiten eine solche von 20 m haben müssen. Mit dieser Geschwindigkeit würde er zu Boden fallen, wenn die Schwerkraft zu wirken aufhörte; aber diese wirkt weiter auf ihn ein und vermehrt seine Geschwindigkeit am Ende der dritten Sekunde um weitere 10 m, seine Geschwindigkeit am Ende der dritten Sekunde ist daher = 30 m. In derselben Weise wirkt die Schwerkraft in allen weiter folgenden Sekunden beschleunigend auf die Bewegung des fallenden Körpers ein, so daß die schon vorhandene Geschwindigkeit am Ende jeder folgenden Sekunde sich um 10 m erhöht. Daraus ergibt sich das Gesetz: Die erlangte Endgeschwindigkeit eines Körpers ist proportional der Fallzeit. — Sie beträgt zu Ende der ersten Sekunde 1×10 m, der zweiten 2×10 m, der dritten 3×10 m u. s. w.

Wollen wir die Fallräume bestimmen, welche ein Körper im Verlauf der einzelnen Sekunden durchläuft, so müssen wir folgende Betrachtungen anstellen: Am Ende der ersten Sekunde hat der fallende Körper 5 m durchlaufen, er besitzt aber eine Endgeschwindigkeit von 10 m; er würde also, wenn die Schwerkraft plötzlich zu wirken aufhörte, in der zweiten Sekunde 10 m zurücklegen. Die Schwerkraft aber nötigt ihn, auch in der zweiten Sekunde nochmals 5 m, zusammen also 15 m zurückzulegen. Addiert man den in der zweiten Sekunde zurückgelegten Raum (15 m) zu dem in der ersten Sekunde zurückgelegten (5 m), so ergibt sich daraus, daß der fallende Körper zu Ende der zweiten Sekunde einen Fallraum von 20 m zurückgelegt hat. — Am Ende der zweiten Sekunde aber besitzt der fallende Körper eine Endgeschwindigkeit von 20 m in der Sekunde. Diesen Raum würde er im Verlaufe der dritten Sekunde zurücklegen, wenn ihn die Schwerkraft nicht wiederum veranlaßte, 5 m mehr zu durchlaufen. Er durchläuft daher in der dritten Sekunde 25 m. Zählen wir hierzu den am Ende der zweiten Sekunde zurückgelegten Weg von 20 m, so sehen wir, daß der Fallraum eines Körpers

am Ende der dritten Sekunde 45 m beträgt. — Stellen wir nun für jede folgende Sekunde die gleiche Rechnung an, so kommen wir zu dem Resultat, daß wir den Fallraum jeder folgenden Anzahl von Sekunden finden, wenn wir in Betracht ziehen bezw. addieren 1. den Fallraum, den ein Körper unter dem Einfluß der Schwerkraft überhaupt in einer Sekunde zurücklegt (5 m), 2. die Endgeschwindigkeit der vorhergehenden Sekunde, 3. den bereits zurückgelegten Weg. Es werden sich z. B. für die ersten sechs Sekunden nachfolgende Resultate ergeben:

| Fallzeiten | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 Sekunden. |
|--|---|----|----|----|-----|-------------|
| 1. Fallraum für je eine Sekunde | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 m |
| 2. Erlangte Endgeschwindigkeiten | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 " |
| 3. Bereits zurückgelegter Weg | 0 | 5 | 20 | 45 | 80 | 125 " |
| Fallräume | 5 | 20 | 45 | 80 | 125 | 180 m. |

Betrachten wir die so für die Fallräume erhaltenen Zahlen, so ergibt sich, daß sie sich untereinander verhalten wie $1:4:9:16:25:36$ oder wie $1^2:2^2:3^2:4^2:5^2:6^2$.

Daraus ergibt sich das Gesetz: Die Fallräume verhalten sich wie die Quadrate der Fallzeiten.

Der nach irgend einer Zeit zurückgelegte Weg ist in Metern das fünffache des Quadrates der Sekunden, nach 9 Sekunden also $9 \times 9 \times 5 = 81 \times 5 = 405$ m.

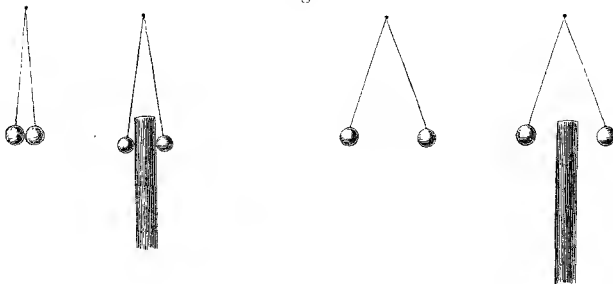
Die Fallgesetze haben ihre experimentelle Bestätigung durch die *Atwood*-sche Fallmaschine gefunden.

6. Elektrizität.

I. Die Reibungselektrizität.

Schon im Altertume war es bekannt, daß gewisse Körper durch Reibung die Eigenschaft erlangen, andere, leicht bewegliche Körper, z. B. Federn, Papierstückchen u. s. w., anzuziehen. Die ersten Beobachtungen dieser Art wurden am Bernstein gemacht; lange Zeit jedoch brachte man

Fig. 85.



diese Erscheinung mit dem schon länger bekannten Magnetismus in Zusammenhang, bis ums Jahr 1600 *Gilbert* in seiner Schrift *de Magnete* bewies, daß Magnetismus und Elektrizität voneinander verschieden sind; er war es auch, welcher der von ihm als eigentümlich erkannten Kraft den Namen Elektrizität (von *ἤλεκτρον*, elektron, Bernstein) gab. Er zeigte

ferner, daß dieselbe Eigenschaft, d. h. durch Reiben elektrisch zu werden, auch anderen Stoffen, z. B. Glas, Harz, Schwefel, zukomme. Später wurde von *O. v. Guericke* festgestellt, daß leicht bewegliche Körperchen nicht bloß angezogen, sondern auch abgestoßen werden können. Durch diese Beobachtung wurde die Elektrizität sehr scharf von der Schwerkraft unterschieden, welcher wohl anziehende, nicht aber abstoßende Kräfte zukommen. — Im weiteren Verlaufe wurde festgestellt, daß die durch Reiben von Glas erzeugte Elektrizität verschieden ist von der durch Reiben von Harz erzeugten. *Benjamin Franklin* gab später der Glaselektrizität das Zeichen $+$, der Harzelektrizität das Zeichen $-$, weil beide Elektrizitäten bei der Vereinigung sich gegenseitig aufheben.

Harz- und Glaselektrizität. Ein einfacher Versuch überzeugt uns sehr bald, daß es in der Tat zwei verschiedene Arten von Elektrizität gibt. — Hängen wir an dünnen Seidenfäden zwei Holundermarkkugeln auf und nähern ihnen eine geriebene Glasstange, so werden sie von dieser zunächst angezogen, — sobald sie jedoch mit dem Glas in Berührung gekommen sind, weichen sie nicht bloß vor der Glasstange aus, sondern sie stoßen sich nun auch gegenseitig ab (Fig. 85). Nähert man ihnen jetzt rasch eine geriebene Harzstange (Siegelack), so werden sie von dieser lebhaft angezogen. Teilt man ihnen durch Berührung von der Elektrizität der Harzstange mit, so fliehen sie wiederum vor der Harzstange und voreinander, werden aber nunmehr von einer geriebenen Glasstange wieder angezogen. — Daraus ziehen wir die Schlüsse, daß es **1.** zwei verschiedene Arten von Elektrizität gibt, nämlich Glaselektrizität (positive oder $+E$.) und Harzelektrizität (negative oder $-E$.), **2.** daß gleichartige Elektrizitäten sich abstoßen, ungleichartige dagegen sich anziehen.

Im natürlichen Zustande besitzen alle Körper gleiche Mengen von jeder der beiden Elektrizitäten. Es gehen ihnen daher elektrische Eigenschaften ab, weil die beiden vorhandenen Elektrizitäten sich gegenseitig aufheben oder neutralisieren. Es haben nun aber verschiedene Körper eine verschiedene Vorliebe für eine der beiden Elektrizitäten, so daß wir beim Zusammenreiben verschiedener Stoffe unter Umständen in dem einen $+E$., in dem anderen $-E$. anhäufen. Ist dies der Fall, so tritt die Elektrizität in Erscheinung, wir sagen, die betreffenden Körper sind elektrisch. In nachstehender Tabelle sind die gebräuchlichsten Stoffe nach ihrer Vorliebe für die eine oder andere Elektrizität angeordnet.

| | |
|------------|--|
| — Schwefel | } Reibt man zwei der hier aufgeführten Stoffe mit- einander, so wird jedesmal der nach oben stehende —, der nach unten stehende + elektrisch. |
| Harze | |
| Metalle | |
| Seide | |
| Wolle | |
| Glas | |
| + Pelz | |

Reibt man also Schwefel mit Harz, so wird Schwefel $-$, Harz $+$ elektrisch. Reibt man Harz und Metall, so wird Harz $-$, das Metall $+$ elektrisch. Reibt man Harz und Pelz, so wird Harz $-$, Pelz aber $+$ elektrisch. Am besten ist es für die Erregung von Elektrizität, wenn die beiden miteinander zu reibenden Stoffe möglichst weit in dieser Aufstellung auseinanderstehen. Man reibt daher am besten Schwefel oder Harz mit Pelz.

Leitung der Elektrizität. In Bezug auf die Fortleitung der Elektrizität verhalten sich die verschiedenen Stoffe sehr verschieden. Je nachdem sie die Elektrizität gut, mittelmäßig oder sehr wenig fortzuleiten vermögen, teilt man sie ein in **Leiter**, **Halbleiter** und **Nichtleiter**.

| Leiter. | Halbleiter. | Nichtleiter. |
|-----------------------|-------------------------|------------------|
| Alle Metalle, | Wasser, | Harze, Schwefel, |
| Lösungen von Säuren, | trockenes Holz, | Seide, Haare, |
| „ „ Basen und Salzen. | Alkohol, | Glas, fette Öle, |
| | Äther, | trockene Luft. |
| | der menschliche Körper. | trockene Gase. |

Wegen ihrer vorzüglichen Leitfähigkeit werden die Metalle zu elektrischen Leitungen benützt. Am besten leitet das Silber, fast ebensogut das Kupfer. — Die **Nichtleiter** kennzeichnen sich durch ihr geringes Leitungsvermögen; man benützt sie daher, um leitenden Körpern die Elektrizität zu bewahren, d. h. um dieselben zu **isolieren**. Gase und Dämpfe sind im trockenen Zustande Nichtleiter, in feuchtem Zustande dagegen werden sie ihres Wassergehaltes wegen zu Halbleitern.

Die Reibungselektrizität verbreitet sich nur auf der Oberfläche der Körper, und zwar in einer unmeßbar dünnen Schicht. — Hat man zwei an Größe ganz gleiche Metallkugeln, von denen die eine massiv, die andere aber hohl ist, und läßt auf die eine derselben Elektrizität überströmen, so wird, wenn man beide Kugeln miteinander berührt, genau die Hälfte der Elektrizität an die vorher unelektrische Kugel abgegeben. — Auf einer Kugel verbreitet sich die Elektrizität gleichmäßig über die ganze Oberfläche. An anders geformten Flächen sammelt sich die Elektrizität dort im höchsten Grade an, wo die stärkste Krümmung ist. Geht die letztere über ein gewisses Maß hinaus, so wird so viel Elektrizität angehäuft, daß sie nicht mehr gehalten werden kann, sondern abfließt. Darauf ist der Umstand zurückzuführen, daß zum Aufspeichern von Elektrizität stets möglichst kugelförmige Körper (**Konduktoren**) benützt werden, ferner die Tatsache, daß spitze Körper die Elektrizität in kurzer Zeit verlieren.

Influenzerscheinungen. Wie schon bemerkt wurde, enthalten alle Körper im nicht elektrischen Zustande gleich große Mengen beider (+ und —) Elektrizitäten, die sich gegenseitig das Gleichgewicht halten. Bringen wir nun in die Nähe eines solchen unelektrischen, isolierten Körpers einen elektrischen, z. B. +elektrischen Körper, so zieht dieser die —Elektrizität des unelektrischen Körpers an und stößt die +Elektrizität desselben ab. Die —Elektrizität sammelt sich auf der ihm zugewandten, die +Elektrizität auf der abgewandten Seite. — Entfernen wir den +elektrischen Körper, so vereinigen sich die vorher getrennten Elektrizitäten (man achte, daß der Körper isoliert war) wieder und derselbe kehrt dadurch in seinen unelektrischen Zustand zurück. Setzt man dagegen den unelektrischen Körper mit der Erde in leitende Verbindung und bringt nun den +elektrischen Körper in die Nähe, so wird dieser die —Elektrizität anziehen, die +Elektrizität des ursprünglichen unelektrischen Körpers wird nach der Erde abfließen und an ihrer Stelle wird ein neues Quantum —Elektrizität hinzuströmen, so daß der Körper —elektrisch bleibt, wenn wir die Verbindung mit der Erde aufheben, den +elektrischen Körper jetzt aus seiner Nähe entfernen.

Auf Erregung von Elektrizität durch Influenz beruhen der **Elektrophor** und die **Leidener Flasche**.

Elektrophor. Derselbe besteht aus einem Harzkuchen *H*, der in eine metallene Form *F* gegossen ist und durch diese in leitender Berührung mit der Erde steht. Auf diesen möglichst ebenen Kuchen paßt ein etwas kleinerer Metalldeckel (am besten hohl und aus Zinkblech) *D*, welcher entweder durch Seidenschnüre oder durch einen aufge kitteten Glasstab isoliert ist. — Zum Gebrauche hebt man den Deckel ab und peitscht den Harzkuchen mit einem Fuchsschwanz. — Nach der S. 621 gegebenen Tabelle wird nun der Harzkuchen —elektrisch werden (der Fuchsschwanz +elektrisch). Legt man auf den so vorbereiteten Harzkuchen den Zinkdeckel *D*, so wird die positive Elektrizität desselben nach der dem Harzkuchen zugewendeten Seite hingezogen, die negative Elektrizität nach der entgegengesetzten Seite des Zinkdeckels abgestoßen. Entfernt man jetzt den Zinkdeckel von dem Harzkuchen, so zeigt er keine elektrischen Erscheinungen, weil die beiden Elektrizitäten, nachdem der Einfluß des —elektrischen Harzkuchens aufgehoben ist, sich wieder vereinigt oder neutralisiert haben.

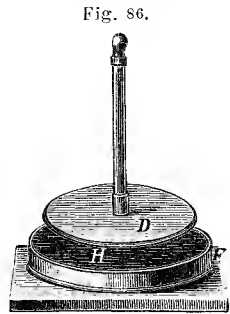


Fig. 86.

Berührt man jedoch den Deckel, während er auf dem Harzkuchen liegt, mit dem Finger, so wird die nach der dem Harzkuchen abgewendeten Seite abgestoßene —Elektrizität in Gestalt eines Funkens abgeleitet und dafür ein neues Quantum positive Elektrizität zugeführt. Der abgehobene Deckel enthält jetzt nur +Elektrizität, die er beim Berühren in Gestalt eines Funkens von sich gibt. In trockener Luft bleibt der einmal erregte Elektrophor wochenlang wirksam, weshalb man ihm den Namen Elektrizitätsträger gegeben hat.

Leidener oder Kleistsche Flasche. Ein zylindrisches Gefäß *G* ist in- und auswendig so mit Stanniol überzogen, daß das Stanniol zwar bis an den Fuß

Fig. 87.

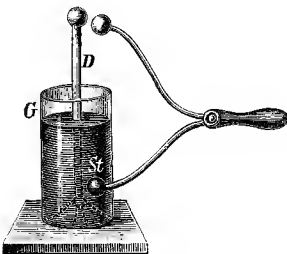
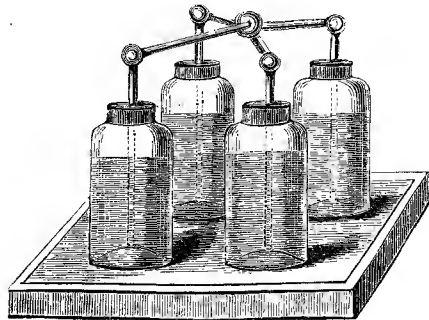


Fig. 88.



des Gefäßes reicht, der obere Rand des Gefäßes aber einige Zentimeter frei bleibt. Ein Deckel hält einen starken Metalldraht *D*, welcher mit der inneren Belegung in leitender Verbindung steht und nach oben in einen Metallknopf endigt.

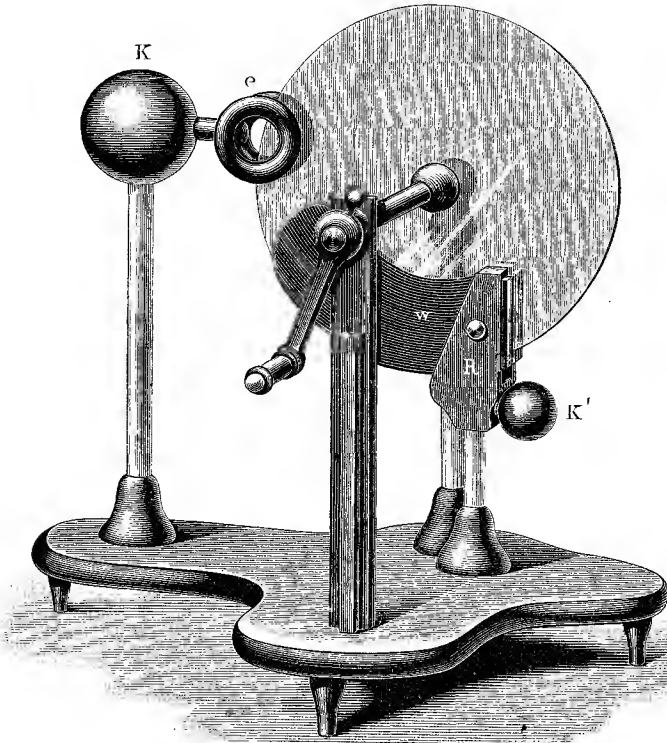
Teilt man, während die äußere Belegung in leitender Verbindung mit der Erde, also z. B. auf einem Tische steht, dem Knopfe z. B. durch den Deckel des Elektrophors positive Elektrizität mit, so verteilt sich diese auf die ganze innere Belegung und häuft durch das Glas hindurch eine gleiche Menge negativer Elektrizität auf der äußeren Belegung an, während die vorher auf der äußeren Belegung vorhandene +Elektrizität nach der Erde abfließt. — Eine so geladene Leidener Flasche enthält also auf der inneren Belegung +Elektrizität, auf der äußeren Belegung —Elektrizität. — Bringt man beide Belegungen miteinander in leitende Verbindung, indem man mit der einen Hand die äußere Belegung, mit der anderen Hand den Metallknopf berührt, so vereinigen

sich beide Elektrizitäten, und da diese Vereinigung in unserem Körper als Leiter vor sich geht, so erhalten wir eine Erschütterung des Nervensystems, die man einen elektrischen Schlag nennt. Will man solche elektrische Schläge vermeiden, so bedient man sich des *Henleyschen* Entladers, welcher an einer isolierenden Handhabe zwei leicht verstellbare Metallbügel enthält (Fig. 87).

Vereinigt man mehrere Leidener Flaschen so, daß man einerseits ihre äußeren, anderseits die inneren Belegungen miteinander leitend verbindet, so erhält man eine elektrische Batterie (Fig. 88), in der man durch wiederholtes Berühren mit dem Elektrophordeckel erhebliche Mengen von Elektrizität anhäufen kann. Die Batterien aus Leidener Flaschen waren zu Anfang des 19. Jahrhunderts das erste Mittel, größere Mengen von Elektrizität aufzuspeichern.

Elektrisiermaschine. Diese besteht aus einer Scheibe (oder auch aus einem Hohlzylinder) aus Glas, die um eine horizontale Achse drehbar ist und von zwei durch

Fig. 89.



Federn dagegen gedrückten Lederkissen, dem Reibzeug *R*, gerieben wird, und aus dem Konduktor *K*. Die Scheibe ist geschliffenes Spiegelglas; durch ihre Mitte geht eine gläserne Achse, welche in einem Holzgestell ruht, so daß sie nebst der Scheibe mittels einer Kurbel gedreht werden kann. Je größer die Scheibe, desto stärker die Wirkung. Das Reibzeug besteht aus zwei flachen, länglichen Kissen, welche durch Federn nahe beim Umfang der Scheibe an beiden Seiten des Glases angedrückt werden. Die Kissen sind mit Haaren ausgestopft und mit Leder oder Seide überzogen, deren Flächen mit Fett und Amalgam (aus 1 T. Zinn, 1 T. Zink und 2 T. Quecksilber) bestrichen werden, um eine Reibung des Glases mit Metall zu bewirken. Auf der Seite, nach der sich die Scheibe dreht, wird bei jedem Kissen ein Streifen Wachstafel (der in der Figur dunkel gezeichnete Streifen) angebracht, der sich beim Umdrehen an die Scheibe legt und verhindert, daß nicht schon vor Ankunft des elektrischen Teils der Scheibe bei

dem Konduktor durch Berührung mit der Luft ein Verlust an Elektrizität eintreten kann. Die Träger der Kissen müssen Glassäulen sein, welche mit gutem Schellackfirnis überzogen sind.

Der *K o n d u k t o r K* ist eine hohle Kugel oder ein hohler Zylinder aus Messingblech, welche zum Zwecke der Isolierung gleichfalls auf einer gefirnißten Glassäule ruht. Er dient dazu, die von der Scheibe erzeugte Elektrizität aufzunehmen. Um diese Wirkung zu befördern, wird an dem Teile des Konduktors, welcher der Scheibe zunächst liegt, der *E i n s a u g e r e* angebracht. Dieser besteht aus zwei Metallringen oder Metallarmen, welche beiden Flächen der Scheibe nahe gegenüberstehen und an der inneren, d. h. der Scheibe zugewendeten Seite mit feinen Metallspitzen versehen sind. Die letzteren saugen gewissermaßen die Elektrizität der Scheibe auf und leiten sie auf den Konduktor über. Beim Drehen der Scheibe wird diese und infolgedessen auch der Konduktor (+) *p o s i t i v* elektrisch.

Das *R e i b z e u g R* hat in der Regel einen besonderen Konduktor *K*¹. Es erhält beim Umdrehen der Scheibe *n e g a t i v e* (—) Elektrizität, welche sich von der positiven abzustößen und von dieser zu entfernen trachtet. — Um im Konduktor *K* kräftige positive Elektrizität zu erhalten, wird der Konduktor des Reibzeuges *K*¹ durch eine (in der Figur nicht gezeichnete) Kette mit der Erde leitend verbunden. Dies hat zur Folge, daß dem Konduktor *K* auf dem Umwege über die Glasscheibe stets positive Elektrizität zuströmt, während die negative Elektrizität nach dem Erdboden abgeleitet wird.

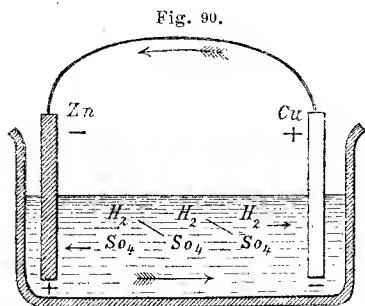
Mit Hilfe der Elektrisiermaschine gelingt es, Elektrizität von hoher Spannung zu erzeugen. Indessen ist die so erzeugte Elektrizität nicht lange aufzubewahren, sie muß bald verbraucht werden.

II. Galvanische Elektrizität.

Bringt man in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure einen Zinkstab und von diesem getrennt einen Kupferstab, so wird der erstere, indem er die Schwefelsäure zersetzt, aufgelöst. — Dabei spielt sich nachfolgender Vorgang ab: Beim Eintauchen des Zinks in Schwefelsäure trennen sich die im Zink vorher in neutralem Zustande vorhanden gewesenen Elektrizitäten. — Soweit das Zink in die Flüssigkeit hineinragt, ist es *+elektrisch*, das entgegengesetzte, aus der Flüssigkeit herausragende Ende dagegen ist *—elektrisch*. Das Umgekehrte ist beim Kupfer der Fall. Der in die Schwefelsäure eintauchende Teil ist *—elektrisch*, der aus derselben herausragende dagegen *+elektrisch*. Es bestehen somit zwischen Zink und Kupfer innerhalb und außerhalb der Flüssigkeit elektrische Spannungsdifferenzen. Bringt man nun beide Metalle in leitende Verbindung miteinander, so suchen sich die entgegengesetzten Elektrizitäten auszugleichen, es *e n t s t e h t* ein *e l e k t r i s c h e r S t r o m*. Innerhalb der Flüssigkeit strömt *+Elektrizität* vom Zink zum Kupfer, außerhalb der Flüssigkeit *+Elektrizität* vom Kupfer zum Zink in der Richtung der in Fig. 90 gezeichneten Pfeile. — Dieser Strom wird der *p o s i t i v e* genannt; umgekehrt strömt negative Elektrizität vom Zink zum Kupfer. Der Einfachheit halber pflegt man allen Betrachtungen nur den positiven Strom zu Grunde zu legen.

Der chemische Vorgang in einem solchen Apparat ist ein ziemlich einfacher. Das *+elektrische* Zink zerlegt die Schwefelsäure in den *—elektri-*

sehen Rest*) SO_4 und den +elektrischen Rest H_2 . Ersterer ($-\text{SO}_4$) geht an das +elektrische Zink und bildet mit diesem Zinksulfat SO_4Zn , der freigewordene Wasserstoff entzieht einer nächstgelegenen Molekel SO_4H_2 den Rest SO_4 , der nunmehr frei werdende Rest H_2 zerlegt in der gleichen Weise die ihm zunächst liegende Molekel SO_4H_2 , bis am $-\text{Cu}$ -Pol freier Wasserstoff auftritt. — Die Elektrizität wird hier unzweifelhaft durch chemische Zersetzung erzeugt**).



Ein solcher Apparat, in welchem durch chemische Zersetzung Elektrizität erzeugt wird, heißt ein galvanisches Element, eine Verbindung mehrerer solcher Elemente eine galvanische Batterie. — Der galvanische Strom bleibt längere Zeit bestehen, weil durch die fortschreitende chemische Zersetzung die elektrische Spannungsdifferenz zwischen Zink und Kupfer immer wieder hergestellt wird. Das eben skizzierte Element ist das denkbar einfachste. Es wirkt indessen nur kurze Zeit gleichmäßig, weil der frei werdende Wasserstoff sich an das Kupfer anlegt und dieses schlecht leitend macht; außerdem werden auch durch die dem Kupfer adhärierende Schicht +elektrischen Wasserstoffes die bei fortschreitender Zersetzung weiterhin entstehenden +elektrischen Wasserstoffmolekeln abgestoßen; hierdurch entstehen in dem Elemente Gegenströme (Polarisation des Stromes), der Strom wird bedeutend geschwächt.

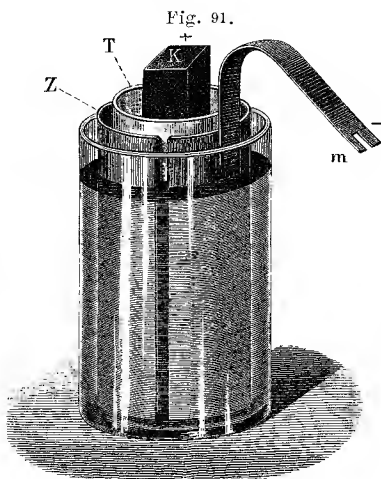
Die sogenannten konstanten Elemente zeigen diese Übelstände nicht. Um ihre Einrichtung verstehen zu können, muß man nachstehende Punkte ins Auge fassen: — Der elektrische Strom entsteht durch die chemische Zersetzung; im vorliegenden Falle durch die Zersetzung der Schwefelsäure durch das Zink. — Das Kupfer hat lediglich die Aufgabe, die entstehende Elektrizität fortzuleiten, wird aber durch den ausgeschiedenen Wasserstoff daran sehr bald gehindert. — Die konstanten Elemente besitzen nun die Anordnung, daß das zersetzende und das die Elektrizität leitende Metall voneinander getrennt sind und in verschiedenen Flüssigkeiten stehen.

*) Diese Reste, in welche die Elektrolyte gespalten werden, heißen „Ionen“.

**) Im Sinne der Ionentheorie wird die Entstehung eines elektrischen Stromes wie folgt erklärt: Jedem Metall ist ein bestimmtes Bestreben eigentümlich, Ionen in Lösung zu schicken. Ist das Bestreben zweier Metalle in dieser Beziehung ganz gleich, so entsteht überhaupt kein Strom. Ist das Bestreben verschieden, so überwiegt dasjenige Metall mit dem größten Lösungsbestreben, und es entsteht nunmehr ein elektrischer Strom. Im vorliegenden Falle hat das Zink das größere Bestreben, Ionen in Lösung zu schicken. Die positiv geladenen Zinkionen treffen die negativ geladenen SO_4 -Ionen, neutralisieren deren Elektrizität, so daß positiv geladene H_2 -Ionen in Erscheinung treten, die an der Kupferelektrode zur Abscheidung gelangen.

Die Trennung wird dadurch bewirkt, daß das eine Metall in einer *p o r ö s e n* Tonzelle *T* untergebracht ist, die zwar die Flüssigkeiten voneinander trennt, aber die Leitung nicht unterbricht (Fig. 91).

Das Zink läßt sich nicht leicht durch ein anderes Metall ersetzen, da es für die Beständigkeit des Stromes notwendig ist, daß das Metall während des ganzen Prozesses eine metallische Oberfläche behält. Zink und Schwefelsäure also finden wir bei fast allen Elementen wieder. — Um zu verhindern, daß Wasserstoff sich am Kupfer absetzt, bringt man dieses entweder in eine Metallsalzlösung (Kupfervitriol). Es wird nun nicht der schlecht leitende Wasserstoff, sondern eine vorzüglich leitende Schicht von metallischem Kupfer an der Kupferplatte abgeschieden, so daß diese also dauernd unverändert bleibt. Oder man stellt das leitende Metall in ein kräftiges Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure etc.), welches den entstehenden Wasserstoff sofort zu Wasser oxydiert und damit unschädlich macht.



1. Daniells Element. Außen Zink in Schwefelsäure; in einer Tonzelle Kupfer und Kupfervitriollösung. — Am negativen (Kupfer-)Pol scheidet sich nun nicht Wasserstoff, sondern vorzüglich leitendes Kupfer ab. — Sehr konstanter, aber mäßig starker Strom.

2. Groves Element. Außen Zink in Schwefelsäure; in einer Tonzelle konzentrierte Salpetersäure und Platin. — Der entstehende Wasserstoff wird von der Salpetersäure sofort zu Wasser oxydiert.

3. Bunsens Element (Fig. 91). Außen Zink in Schwefelsäure; in einer Tonzelle ein Kohlezylinder in konzentrierter Salpetersäure. Der entstehende Wasserstoff wird ebenfalls sofort zu Wasser oxydiert. An Stelle des leitenden Metalles ist hier die gleichfalls vorzüglich leitende Retortenkohle gesetzt. Diesem wie dem vorigen Element ist der Vorwurf zu machen, daß es der Gesundheit schädliche Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs verbreitet. — Dieser Nachteil ist bei dem nachfolgenden Element vermieden.

4. Buff-Bunsens Element. Außen Zink in Schwefelsäure; in einer Tonzelle Kohle in einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Hier ist es die Chromsäure, welche den freiwerdenden Wasserstoff oxydiert. — Dieses Element wird auch so abgeändert, daß Zink und Kohle, voneinander isoliert, gleichzeitig in ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumdichromat getaucht werden (*Grénels* Tauchbatterie). Will man den Strom unterbrechen, so hebt man Zink und Kohle oder nur das Zink aus der Flüssigkeit heraus. Namentlich für medizinische Zwecke im Gebrauch.

5. Leclanché-Element. In der nämlichen Zelle und in nur einer Flüssigkeit stehen ein Zinkstab und von diesem isoliert ein Kohlestab, umgeben mit einer Mischung von haselnußgroßen Stücken Braunstein und Retortenkohle. Die Flüssigkeit, in der beide Elektroden stehen, ist Ammoniumchloridlösung. Die Oxydation des auftretenden Wasserstoffs wird durch den Braunstein bewirkt. Das Element ist konstant und hält lange an, wenn es immer nur kurze Zeit auf einmal tätig ist. Dient besonders für elektrische Klingelleitungen.

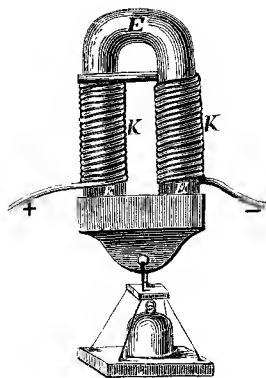
Schaltung von Elementen. Durch Vereinigung mehrerer Elemente erhält man eine galvanische Batterie. Eine solche kann man nach 2 Prinzipien zusammenstellen. a) Man schaltet die Elemente hintereinander, d. h. man verbindet den +Pol des einen Elementes mit dem —Pol des anderen. Man erhält so Ströme von großer Spannung, da sich die Spannungsdifferenzen der vorhandenen einzelnen Elemente addieren. — Man kann sich den durch diese Art der Schaltung erhaltenen hochgespannten Strom so vorstellen, als ob Wasser aus großer Höhe durch eine enge Leitung ausfließt. b) Man schaltet die Elemente nebeneinander, d. h. man verbindet sämtliche +Pole miteinander, ebenso sämtliche —Pole. Eine solche Batterie wirkt wie ein einzelnes, sehr großes Element; man kann sich ihre Wirkung so veranschaulichen, als ob eine große Menge Wasser mit nur geringem Gefälle abfließt.

III. Wirkung der Elektrizität.

Von den Wirkungen der Elektrizität seien folgende hervorgehoben:

1. Weiches Eisen wird, solange es von einem elektrischen Strome umkreist wird, zu einem Magneten. Umwickelt man ein hufeisenförmiges Stück Eisen *E* mit dem isolierten Kupferdraht *KK* und verbindet die beiden Enden mit einem galvanischen Elemente, so wird das Eisen zu einem Magneten. — Unterbricht man die Zuleitung von Elektrizität, so schwinden die magnetischen Eigenschaften. Auf dieser Tatsache beruht die elektrische Telegraphie, beruhen ferner die elektromagnetischen Maschinen.

Fig. 92.



2. Galvanische Wärme- und Lichterscheinungen. Schaltet man in die Leitung einer kräftigen Batterie einen Leiter ein, der einen gewissen Leitungswiderstand bietet, z. B. einen dünnen Platindraht, so gerät dieser ins Glühen. Man benützt diese Erscheinung zum Entzünden von Minen, Torpedos, ferner in der Chirurgie zu gewissen operativen Eingriffen (Galvanokaustik). Verbindet man die Pole einer sehr starken Batterie (etwa 20 Bunsenelemente) mit zwei Kohlenstäben, nähert diese bis zur Berührung und entfernt sie wieder vorsichtig etwas voneinander, so bildet sich zwischen ihnen ein Lichtbogen von blendendem Glanze. — Hier sind es glühende Kohlentheilchen, welche die Lichtwirkung verursachen. Die Kohlenstäbe verbrennen allmählich; um den Lichtbogen konstant zu erhalten, werden sie durch ein Uhrwerk

immer in einer gewissen Entfernung voneinander gehalten (elektrisches Bogenlicht). Die Kohlenstäbe müssen immer wieder erneuert werden. — Schaltet man in die Leitung eines kräftigen Stromes einen Kohlenfaden so ein, daß sich dieser im luftleeren Raume befindet, so erglüht er und sendet ein sehr glänzendes Licht aus. Da die glühende Kohle sich im luftleeren Raume befindet, Sauerstoff also nicht zugegen ist, so kann der Kohlenstoff nicht verbrennen (elektrische Glühlampen).

3. Chemische Wirkungen des Stromes. Schaltet man in den elektrischen Strom einen zusammengesetzten (Säure, Base, Salz), am besten gelösten Körper ein, so wird derselbe zersetzt. Der Vorgang der Zersetzung wird Elektrolyse, der der Zersetzung unterworfenen Körper selbst Elektrolyt genannt. Die Drähte oder Platten, durch welche der Strom in die zu zersetzende Flüssigkeit (das Bad) eintritt, heißen Elektroden (von ὁδός, hodos Weg), und zwar heißt diejenige Elektrode,

durch welche der positive Strom eintritt, *Anode*, ἀνά, ἀνά hinauf, also Hinaufweg (Kupferpol), diejenige, durch welche er austritt, *Kathode*, κατά, κατά, hinab, also Hinabweg (Zinkpol). Die Zersetzungsprodukte heißen Ionen, und zwar das an der Anode auftretende Anion, das an der Kathode auftretende Kation*).

Diese zersetzenden Wirkungen des elektrischen Stromes haben das hervorragendste theoretische und praktische Interesse für die Chemie. — So wird Wasser, H_2O , in $-O$ und $+H_2$ gespalten. — Salzsäure zerfällt in $-Cl$ und $+H$, Schwefelsäure in $-SO_4$ und $+H_2$. Von praktischer Wichtigkeit ist die Zerlegung der Metallsalze geworden. Sie spalten sich unter dem Einflusse des elektrischen Stromes in das zugehörige Metall und in den zugehörigen Säurerest. SO_4Cu z. B. in $Cu + SO_4$. Auf diese Tatsache gründen sich mehrere moderne Industrien, die Galvanisation, die Galvanoplastik, und die Gewinnung von Metallen auf galvanischem Wege.

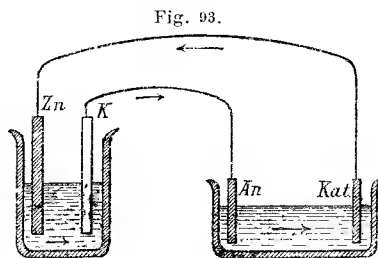


Fig. 93.

Galvanisation oder Galvanostegie ist das Überziehen eines leitenden, meist metallischen Körpers mit einer dünnen Schicht eines anderen,* meist eines edlen Metalles. Taucht man einen metallischen Gegenstand in eine {Gold- oder Silberlösung, verbindet ihn mit der Kathode (Zn-Pol) einer Batterie und setzt ihm als Anode einen mit dem Cu-Pol verbundenen Streifen Gold- oder Silberblech entgegen, so überzieht sich der zu galvanisierende Gegenstand mit einer sehr fest anhaftenden Schicht von Gold oder Silber. Auf analoge Weise erfolgt das Vernickeln und Verkupfern. Als Bäder dienen meist die Cyanverbindungen der Metalle bezw. ihre löslichen Doppelverbindungen mit Cyankalium.

Galvanoplastik. Mit diesem Namen bezeichnet man die Nachbildung eines Gegenstandes durch elektrolytische Abscheidung von Metallen. — Formen von leicht schmelzbaren Metallen oder solche von Wachs, Harz, Guttapercha, welche durch Einstäuben mit Graphitpulver leitend gemacht sind, werden als Kathoden in galvanische Bäder gebracht. Das Metall schlägt sich auf den Formen nieder und gibt einen naturgetreuen Abdruck derselben. — Von besonderer Wichtigkeit ist dies Verfahren zur Vielfältigung von Holzschnitten, weil man sich auf diese Weise beliebig viele gleiche Formen (Klischées) verschaffen kann.

Die elektrolytische Gewinnung von Metallen ist ein der neueren Zeit angehörender Industriezweig; er ermöglicht namentlich die Gewinnung von Metallen in absolut reinem Zustande. — Auch einige unedle Metalle, z. B. Aluminium, Magnesium, Kupfer werden elektrolytisch gewonnen.

Akkumulatoren. Sekundärelemente. Man bezeichnet mit diesen Namen Apparate, mit Hilfe deren es gelingt, Elektrizität aufzuspeichern. Die gebräuchlichste Einrichtung ist folgende: Bringt man zwei Bleiplatten voneinander getrennt in verdünnte Schwefelsäure, schaltet dieses System in eine Stromquelle ein und leitet elektrischen Strom hindurch, so wird die Schwefelsäure zerlegt in SO_4 und H_2 . An der Kathodenplatte bleibt das Blei metallisch, und es scheidet sich hier Wasserstoff aus, die Anodenplatte wird oberflächlich in Bleisuperoxyd verwandelt. Nach beendeter Ladung hat man ein Element, welches besteht aus (positiv geladenem) Blei einerseits und negativ geladenem Bleisuperoxyd andererseits, welche beide in verdünnter

*) Nach der Iontentheorie (s. S. 278) sind die in wässriger Lösung befindlichen Elektrolyte (Säuren, Basen, Salze) bereits in ihre Ionen (d. h. elektrischen Spaltprodukte) zerteilt (dissoziiert). Die Arbeit des elektrischen Stromes besteht nach dieser Theorie nicht darin, diese Spaltung herbeizuführen (die Ionen sind ja infolge des Lösungsvorganges schon vorhanden), sondern lediglich darin, die Ionen nach den Elektroden zu befördern. Man kann sich die Vorstellung machen, daß dabei die positiv geladenen Ionen vor dem positiven Strom fliehen, die negativ geladenen Ionen vor dem negativen Strom fliehen, weil gleichnamige Elektrizitäten sich gegenseitig abstoßen.

Schwefelsäure stehen. Verbindet man diese beiden Platten miteinander durch eine Leitung, so erhält man einen elektrischen Strom, und zwar etwa 80—85 Proz. derjenigen Elektrizität wieder, welche man vorher beim Laden verbraucht hatte. Hierbei verwandelt sich das Bleisuperoxyd wieder in metallisches Blei, so daß der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt wird und eine erneute Ladung ermöglicht ist. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer solcher Elemente kann man Ströme von sehr hoher Spannung erzeugen. Die Elektrizitätsmenge, welche ein solcher Akkumulator liefert, richtet sich nach der Größe und Art der Platten.

Das Laden eines Akkumulators kann geschehen durch galvanische Elemente, durch Thermoelemente, durch Maschinenstrom, doch ist für jeden Akkumulator nur ein bestimmter Maximaladestrom zulässig.

Die Schwefelsäure muß eine bestimmte Konzentration haben (spezifisches Gewicht = 1,21).

Schädlich für einen Akkumulator sind folgende Momente: 1. Verunreinigung der Schwefelsäure oder des zum Verdünnen derselben benützten destillierten Wassers, weil sich die Verunreinigungen, soweit sie Elektrolyte sind, auf den Bleiplatten niederschlagen. 2. Laden mit einem zu starken Strom, weil dadurch die Bleiplatten deformiert werden. 3. Plötzliche Entnahme von zuviel Strom (Kurzschluß). 4. Plötzliche Erschütterungen, durch die das Bleisuperoxyd von den Platten gelöst wird. 5. Längeres Stehen ohne genügende Ladung.

Die Wichtigkeit der Akkumulatoren besteht darin, daß man in ihnen Elektrizität bis zum eintretenden Verbrauch aufspeichern kann. Man kann also die Akkumulatoren verglichen mit dem Wasserturm einer Wasserhaltungsanlage, welcher auch immer eine gewisse Reserve, d. h. einen Wasservorrat enthalten muß.

Dynamo-elektrische Maschinen. Die erste elektrische Maschine war eine magnetoelektrische Maschine, bei der sich vor den Polen eines fertigen Magneten (also Stahlmagneten) eine mit isoliertem Kupferdraht bewickelte Spule bewegte.

Im Prinzip beruht die Erzeugung der Elektrizität durch diese Maschine darauf, daß ein elektrischer Strom entsteht, wenn man einen geschlossenen Leiter einem Magneten nähert oder ihn von einem Magneten entfernt, und zwar kommen hier folgende Gesetze in Betracht:

Gesetz 1. Wenn um einen Eisenkern ein elektrischer Strom kreist, so wird der Eisenkern magnetisch.

Gesetz 2. Wird einem geschlossenen Leiter ein Magnet genähert, so entsteht in dem geschlossenen Leiter ein elektrischer Strom.

Gesetz 3. Wird ein geschlossener Leiter von einem Magneten entfernt, so entsteht in diesem ein elektrischer Strom.

Gesetz 4. Wenn um einen Eisenstab in einem geschlossenen Leiter ein Strom kreist, so ist der Nordpol des Magneten links, wenn man sich in der Richtung des Stromes schwimmend denkt, das Gesicht auf den Magnetstab gerichtet. *Ampères* Schwimmregel.

Gesetz 5. A. Am Nordpol eines Magneten fließt der positive Strom entgegenesetzt der Uhrzeigerbewegung: Nähert man den Nordpol eines Magneten dem Leiter, so zirkuliert in diesem der Strom im Sinne der Uhrzeigerbewegung. — Entfernt man den Nordpol von dem Leiter, so geht der Strom entgegengesetzt der Uhrzeigerbewegung.

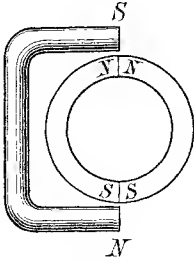
B. Am Südpol eines Magneten fließt der positive Strom in der Richtung der Uhrzeigerbewegung. Bei Annäherung eines Magneten fließt er der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt, bei Entfernung desselben der Uhrzeigerbewegung folgend.

Der Grammesche Ring. Der Grammesche Ring war der wichtigste Bestandteil der ersten elektromagnetischen Maschinen. — Er besteht aus einem eisernen Ringe, der sich zwischen den beiden Polen eines Magneten dreht. Der Magnet läßt in

dem Ring einen Nord- und Südpol entstehen, wobei man den Ringmagneten als aus zwei halbkreisförmigen Magneten zusammengesetzt betrachten kann, die mit den gleichnamigen Polen aneinander liegen (Fig. 94). — Um den Ring sind zahlreiche Spulen von isoliertem Kupferdraht gewickelt. Auf der Achse sind von ihr und unter sich isoliert metallene Gleitstücke befestigt, jedes durch einen Abzweigdraht mit einer Spule verbunden (Fig. 95).

Nehmen wir an, daß der Ring feststeht, die Spiralen sich aber in der Richtung des bei *N* gezeichneten großen Pfeiles bewegen, so nähert sich die Spirale 1 dem Nord-

Fig. 94.



pol *N* des Ringes. Infolgedessen entstehen in dem Abschnitt *AN* der Leitung Ströme in der Richtung der Uhrzeigerbewegung (diese Richtung gibt der gefiederte Pfeil bei *N* an), siehe Gesetz 5 A. Entfernt sich die Spirale 1 von dem Nordpol, so treten in dem Abschnitt *NB* der Leitung Ströme auf, die der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt gerichtet sind und zwar bis zum indifferenten Punkte *B*.

Hinter dem Punkte *B* nähert sich die Spirale 1 nunmehr dem Südpol des Ringes, es treten daher in dem Abschnitt *BS* der Leitung Ströme auf, welche der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt gerichtet sind. Gesetz 5 B. Entfernt sich beim weiteren Rotieren die Spirale 1 wieder vom Südpol, so kreisen in dem Abschnitt *SA* der Leitung Ströme, die im Sinne der Uhrzeigerbewegung gerichtet sind.

Verfolgen wir die Richtung der Ströme, so sehen wir, daß bei *A* und *B* Ströme entgegengesetzter Richtung zusammentreffen. Würde man die Leitungen bei *A* und *B*, wie die punktierten Linien zeigen, einfach gegeneinander stoßen lassen, so würden beide Ströme sich gegenseitig aufheben, die Wirkung würde = Null sein. Verbindet man jedoch je zwei dieser Enden mit je einem Ende eines dritten Drahtes, wie dies die Strichpunktlinie andeutet, so wird dieser dritte Draht von dem Summationsstrom einer bestimmten Richtung durchflossen sein. Dieser dritte Draht stellt den äußeren Stromkreis der Maschine dar. Seine Enden berühren als Schleifkontakte die auf der Achse befestigten Metallstücke, den sogenannten Kollektor. Der Strom fließt im äußeren Stromkreise von *A* zu *B* und kann zu irgend einer Arbeitsleistung verwendet werden.

Wie es möglich ist, zwei entgegengesetzt gerichtete Ströme in einen gleichgerichteten Summationsstrom umzuwandeln, davon gibt Fig. 96 eine Vorstellung. In das Schlangenrohr sollen von *C* und *D* her zwei Wasserströme in der Richtung der Pfeile mit gleichem Druck eintreten.

Fig. 95.

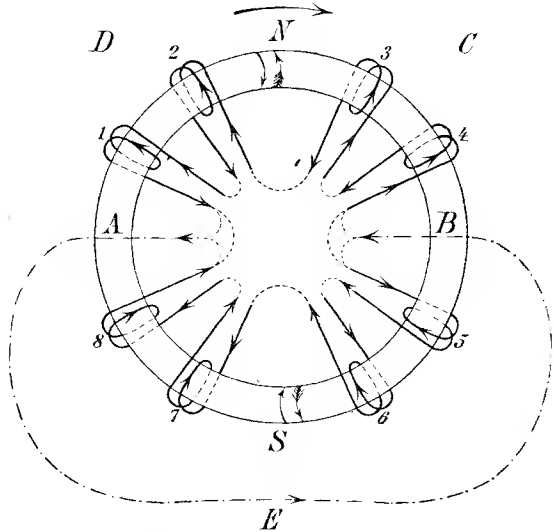
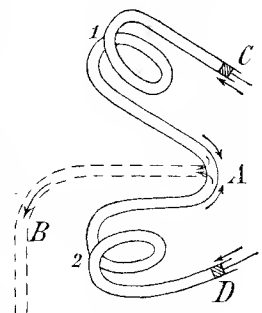


Fig. 96.

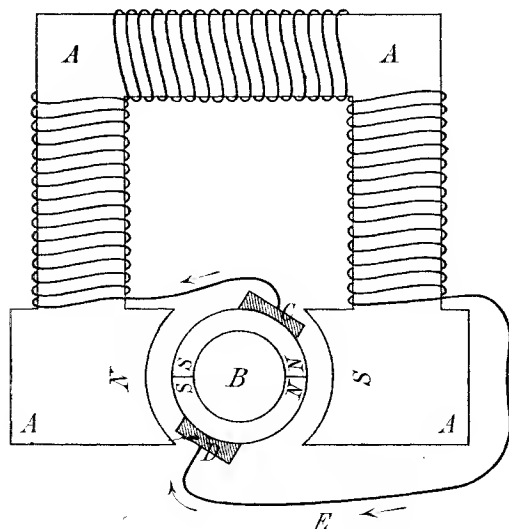


Beide entgegengesetzt gerichtete Ströme würden bei *A* aufeinander treffen und das Resultat würde keine Bewegung sein. Setzt man bei *A* aber das Abzweigrohr *B* an, so würden beide Wasserströme gemeinsam in der Richtung des Pfeiles abfließen.

Nun ist in der Praxis die Anordnung so, daß die Drahtspiralen fest auf dem eisernen Ringe befestigt sind, und daß dieser mit den auf ihm befestigten Spiralen bei den Polen des feststehenden Magneten vorbeirötiert. Dadurch wird an den gemachten Voraussetzungen nichts geändert, denn zu jeder Zeit befindet sich gegenüber dem Südpol des feststehenden Magneten der Nordpol des Ringes und ebenso gegenüber dem Nordpol des feststehenden Magneten der Südpol des Ringes.

Dynamomaschinen. Bei diesen sind Stahlmagnete nicht vorhanden. Der Grammesche Ring rotiert zwischen zwei Kernen von gewöhnlichem Eisen, die mit einer Leitung umwickelt sind. Das Eisen enthält von Natur so viel „remanenten Magnetismus“ (s. S. 635), daß dieser genügt, um in den Wicklungen des Grammeschen Ringes, wenn dieser an den Eisenkernen vorbeirötiert, einen wenn auch nur ganz schwachen Strom zu erzeugen.

Fig. 97.



Läßt man aber den so erzeugten (schwachen) Strom durch die Leitung um die Eisenkerne kreisen, so wird der Magnetismus dieser Eisenkerne verstärkt (siehe Gesetz 1 und 2). Dadurch werden auch die elektrischen Ströme in der Leitung des Grammeschen Ringes stärker, und diese verstärken wiederum den Magnetismus der Eisenkerne. Es ist also ein beständiges gegenseitiges Verstärken zwischen elektrischem Strom und Magnetismus (s. Fig. 97) und in ganz kurzer Zeit strömt durch den Leiter *E* ein sehr starker Strom.

Das Wichtigste bei den Dynamomaschinen besteht darin, daß man durch das Herumführen des elektrischen Stromes um die Eisenkerne viel kräftigere Magnete erzeugen kann, als wenn man Stahlmagnete benützen wollte.

Elektrische Motoren. Jede Dynamomaschine, welche einen elektrischen Strom zu erzeugen im stande ist, kann auch als Elektromotor benützt werden. Führt man nämlich der Dynamomaschine durch die Schleifkontakte einen elektrischen Strom zu, so wird der Grammesche Ring in Bewegung gesetzt, indem der in die Spiralen eintretende Strom sowohl die Eisenkerne als auch den massiven Ring zu Magneten macht. Die Pole des Magneten ziehen sich an und stoßen sich ab und dadurch wird der Grammesche Ring in Bewegung gesetzt.

Fortpflanzung der Elektrizität. Während man über das Wesen der Elektrizität noch keineswegs im klaren ist, weiß man jetzt wenigstens, daß die Fortpflanzung der Elektrizität im Raume ebenfalls in Wellenform erfolgt, und zwar ist die Größe der elektrischen Wellen und die Schwingungsdauer derselben erheblich größer als diejenige der Lichtwellen.

Davon abgesehen aber haben die elektrischen Wellen manches mit den Lichtwellen gemeinsam. Sie verbreiten sich wie das Licht geradlinig, sie können reflektiert und gebrochen, sogar auch polarisiert werden (*Hertz*).

Die Folgerung dieser Erkenntnis ist durch die „Telegraphie ohne Draht“ gezogen worden (s. S. 648).

Elektrische Einheiten. Das *Ohm* ist die Einheit des elektrischen Widerstandes. Es wird dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eisens, deren Länge bei durchweg gleichem, einem Quadratmillimeter gleich zu achtendem Querschnitt 106,3 cm und deren Masse 14,4521 g beträgt.

Das *Ampère* ist die Einheit der elektrischen Stromstärke. Es wird dargestellt durch den unveränderlichen elektrischen Strom, welcher bei dem Durchgang durch eine wäßrige Lösung von Silbernitrat in 1 Sekunde 0,001118 g Silber niederschlägt.

Ein *Ampère* ist diejenige Stromstärke, welche erhalten wird durch die elektromotorische Kraft von 1 Volt in einem Stromkreise, dessen Widerstand = 1 Ohm ist. Oder: ein *Ampère* ist diejenige Stromstärke, durch welche in 1 Sekunde 0,000328 g metallisches Kupfer ausgeschieden wird.

Ampèrestunde ist diejenige Elektrizitätsmenge, welche einen Stromkreis während 1 Stunde durchläuft, wenn die Stromstärke = 1 *Ampère* ist. 1 *Ampèrestunde* ist = $(60 \times 60) = 3600$ *Coulomb*.

Das *Volt* ist die Einheit der elektrischen Kraft. Es wird dargestellt durch die elektromotorische Kraft, welche in einem Leiter, dessen Widerstand 1 Ohm beträgt, einen elektrischen Strom von 1 *Ampère* erzeugt.

1 Volt ist etwa die elektromotorische Kraft eines *Daniell-Elementes*. 1 Volt ist = 0,9 *Daniell*, 1 *Daniell* = 1,12 Volt.

Das *Watt* (= Volt-Ampère, V.-A.) ist die Einheit der elektrischen Arbeit, deren elektromotorische Kraft = 1 Volt, deren Stromstärke = 1 *Ampère* ist.

Die im vorstehenden *kursiv* gesetzten Sätze sind dem Reichsgesetz vom 1. Juni 1898 entnommen.

Die Beziehungen der wichtigsten elektrischen Funktionen zueinander werden ausgedrückt durch das *Ohm'sche Gesetz*: Die Intensität *J* eines elektrischen Stromes ist gleich elektromotorische Kraft *E* dividiert durch den Gesamtwiderstand *W*.

$$J = \frac{E}{W} \text{ oder in anderer Form } \text{Ampère} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}}, \text{ d. h. } A = \frac{V}{O}.$$

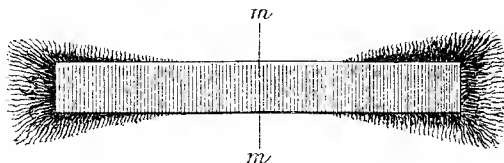
7. Magnetismus.

Einige natürliche Mineralien, z. B. der in Schweden in großen Lagern vorkommende *Magneteisenstein* = Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 , besitzen die Eigenschaft, kleine Eisenteilchen anzuziehen und festzuhalten. Diese Tatsache war schon im Altertum bekannt, und da solche Eisenerze zuerst bei der Stadt *Magnesia* gefunden wurden, so erhielten sie von dieser den Namen *Magnete*. Später gelang es, künstliche Magnete herzustellen, und gegenwärtig verstehen wir unter einem Magneten jeden Körper, der die Fähigkeit besitzt, Eisen anzuziehen und festzuhalten. — Künstliche Magnete macht man aus gehärtetem *Stahl*; ihrer Form nach sind es meistens grade *Stäbe* oder *Hufeisen*.

Legen wir einen Magneten, z. B. einen stabförmigen, in einen Haufen von Eisenfeile (Fig. 98) oder in einen Haufen kleiner Nägel, so können wir beobachten, daß die magnetische Kraft an den beiden Enden des Stabes am stärksten wirkt, daß sie dagegen in der Mitte, *m*, desselben = 0 ist. Die mittlere unwirksame Zone des Magneten heißt die *Indifferenzzone*, die beiden am stärksten wirkenden Enden heißen die *Pole* des Magneten.

Ein einfaches Experiment lehrt uns sofort, daß wir auch zwischen den beiden Polen eines Magneten eine Unterscheidung machen müssen. Hängen wir nämlich eine Magnetnadel an einem Faden freischwebend auf, so sehen wir, daß sie sich nach einigen Schwingungen so einstellt, daß das eine Ende nach Norden, das andere Ende aber nach Süden zeigt. Nehmen wir nun mit der Nadel eine Drehung von 180° vor, versuchen wir also, den beiden Enden die umgekehrte Richtung zu geben, so machen wir die Erfahrung, daß die

Fig. 98.



Nadel, sich selbst überlassen, sofort wieder in ihre alte Richtung zurückkehrt. Nach der Richtung, in welcher sich die beiden Pole eines freihängenden Magneten einstellen, unterscheiden wir nun die beiden Pole als Nord- und Südpol, und zwar nennen wir in Deutschland Nordpol das nach Norden gerichtete, Südpol das nach Süden zeigende Ende des Magneten; in Frankreich ist die umgekehrte Bezeichnung gebräuchlich.

Von Wichtigkeit ist das Verhalten der Pole zweier Magnete zueinander. Hängen wir z. B. zwei Magnetnadeln in einiger Entfernung voneinander auf, so gelingt es uns leicht, festzustellen, welches die Nord- und welches die Südpole derselben sind. Lassen wir nun die eine Nadel hängen und bringen ihrem Nordpol den Nordpol der anderen Nadel nahe, so sehen wir, daß der erstere abgestoßen wird. Nähern wir dagegen dem Nordpol der einen Nadel den Südpol der anderen, so ziehen diese beiden sich an. Dieselben Resultate ergeben sich, wenn wir den Südpol der gleichen Behandlung unterwerfen: es zeigt sich, daß die beiden Südpole sich abstoßen, daß dagegen Nordpol und Südpol sich gegenseitig anziehen. Daraus ergibt sich das Gesetz: Gleichnamige Pole eines Magneten stoßen einander ab, ungleichnamige ziehen sich an. Die Tatsachen, welche durch dieses Gesetz ausgedrückt werden, haben theoretisch wie praktisch eine große Bedeutung. Wir wollen vorläufig bloß hervorheben, daß es auf diese Weise möglich ist, mit Leichtigkeit zu entscheiden, welches der Nordpol und welches der Südpol eines Magneten ist, ferner ob ein Körper überhaupt magnetische Eigenschaften besitzt. Man hat eben nur nötig, den zu untersuchenden Gegenstand einer freischwebenden Magnetnadel zu nähern. Für die Elektrotechnik sind die nämlichen Tatsachen von der hervorragendsten Bedeutung.

Über das Wesen des Magnetismus ist wenig bekannt. Früher nahm man an, durch den Einfluß eines Magneten sammelten sich an den beiden Enden

eines Eisenstabes zwei verschiedene Fluida an und brächten dort die Wirkungen hervor, die wir für die beiden Pole eines Magneten kennen gelernt haben. Wäre das der Fall, so müßten, wenn wir einen Magneten in der Mitte durchbrechen, zwei isolierte Pole erhalten werden, nämlich ein Stück, welches nur den Nordpol, ein anderes, welches nur den Südpol enthält. In der That aber sehen wir, daß beim Durchbrechen eines Magneten, an welcher Stelle und wie oft dies auch geschehen möge, stets vollständige Magneten erhalten werden, deren jeder einen Nord- und einen Südpol enthält.

Wir nehmen deshalb an, daß ein Magnet aus unzähligen, kleinen magnetischen Teilchen besteht, die im magnetischen Zustande in ganz bestimmter Weise geordnet sind: die Nordpole derselben liegen sämtlich nach der einen, die Südpole nach der anderen Seite. Wo wir also auch einen Magneten durchbrechen mögen, wir erhalten immer Bruchstücke, deren jedes einen mit Nordpol und Südpol ausgestatteten, vollständigen Magneten darstellt.

Ja, wir müssen annehmen, daß auch im unmagnetischen Eisen jedes kleinste Teilchen ein Magnet ist; nur sind diese Teilchen im unmagnetischen Zustande nicht gerichtet, sie liegen vielmehr unregelmäßig durcheinander, so daß die Wirkung der Pole aufgehoben und $= 0$ wird. Wirkt aber auf Eisen oder Stahl magnetische Kraft, also ein Magnet ein, so werden die Pole in der angegebenen Weise gerichtet, die magnetischen Eigenschaften gelangen zur Wahrnehmung. Und da nun Eisenteilchen leichter zu richten sind, wie Stahlteilchen, so erklärt sich daraus die Tatsache, daß Eisen leichter magnetisch wird wie Stahl, seinen Magnetismus aber auch leichter verliert wie dieser, ferner daß plötzliche Erschütterungen und rasche Temperaturwechsel schwächend auf Magnete wirken, weil sie die magnetische Anordnung der kleinsten Teilchen stören.

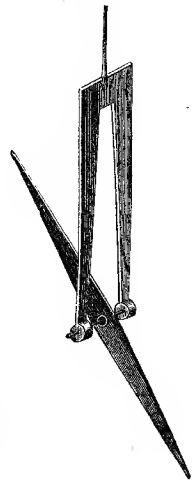
Übrigens läßt sich nachweisen, daß jedes Stück gewöhnliches Eisen, wenn auch nur in geringem Grade, magnetisch ist. Diesen, dem gewöhnlichen Eisen zukommenden geringen Grad von Magnetismus nennt man „*remanenten Magnetismus*“.

Deklination. Eine Magnetnadel, welche sich horizontal frei bewegen kann, zeigt mit dem einen Pole (Nordpol) ungefähr nach Norden. Ihre Richtung weicht jedoch etwas von derjenigen des geographischen Nordens ab, und zwar bei uns westlich um etwa 10° . Denkt man sich die von der Nadel dargestellte Linie verlängert, so bildet sie eine um die Erde laufende Kreislinie, welche der magnetische Meridian genannt wird.

Die Punkte, in denen sich die magnetischen Meridiane schneiden, heißen die magnetischen Pole der Erde. Sie sind nicht identisch mit den geographischen Polen. Der magnetische Nordpol, 1831 von Ross entdeckt, liegt im nördlichen Nordamerika, der magnetische Südpol südlich von der Ostküste Australiens. Der Winkel, unter welchem der magnetische Meridian den geographischen Meridian eines Ortes schneidet, heißt die magnetische Deklination.

Die Deklination ist an verschiedenen Orten der Erde verschieden. In Europa,

Fig. 99.



im Atlantischen Ozean und dem uns zugekehrten Teile Amerikas ist sie westlich; in dem uns abgewendeten Teile Amerikas, in dem größten Teile von Asien und dem Stillen Ozean ist sie östlich. Zwischen beiden Abteilungen läuft um die Erde eine Zone, in welcher die Magnetnadel genau nach dem geographischen Norden zeigt.

Die magnetische Deklination ist veränderlich.

1. Säkulare Variation. Sie geht im Verlaufe der Jahrhunderte allmählich vor sich. Für unsere Gegenden war die Deklination früher östlich, dann variierte sie nach Westen hin und ist gegenwärtig wieder im Rückgange nach Osten begriffen. In Paris war die Deklination:

| | | |
|----------|----------|-------------------|
| im Jahre | 1580 | 10° 30' östlich, |
| " " | 1663 | 0° |
| " " | 1814 | 22° 34' westlich, |
| " " | 1835 | 22° 4' " |
| " " | 1852 | 20° 25' " |
| " " | 1896 | 15° 06' " |
| " " | 1908 ca. | 14° " |

In Berlin ist die Deklination zur Zeit etwa 9° westlich. Sie nimmt jährlich etwa 0,1° ab. Die Ursachen der säkularen Variation sind unbekannt.

2. Tägliche Variationen. Von Sonnenaufgang bis etwa 2 Uhr Mittags geht die Magnetnadel etwa $\frac{1}{4}^{\circ}$ nach Westen, und geht dann um diesen $\frac{1}{4}^{\circ}$ bis zu Sonnenuntergang wieder nach Osten zurück; in der Nacht steht sie still. Man sagt daher: die Magnetnadel flieht vor der Sonne. Diese Variationen hängen wahrscheinlich mit der Sonne bezw. mit der Erwärmung der Erdoberfläche durch diese zusammen.

3. Unregelmäßige Schwankungen treten ganz plötzlich ein und erstrecken sich auf einen großen Umkreis. Man bringt dieselben mit den Nordlichtern in Zusammenhang.

Inklination. Im vorhergehenden war von der Richtung die Rede, welche eine horizontal sich bewegende Magnetnadel einnimmt. Eine vollkommen frei schwebende Magnetnadel nimmt infolge der magnetischen Anziehung der Erde noch eine andere Richtung an. Um dies zu prüfen, hängen wir einen unmagnetischen Stahlstab — eine Stricknadel — an einem Faden so auf, daß er genau im Gleichgewicht ist. Machen wir nun den Stahlstab magnetisch, so zeigt es sich, daß das Gleichgewicht jetzt nicht mehr vorhanden ist, vielmehr senkt sich der Nordpol der Nadel, indem er sich in der Richtung des magnetischen Nordpols einstellt (Fig. 99). Diese Abweichung von der horizontalen Richtung wird *Inklination* genannt, sie beträgt bei uns etwa 66°. An anderen Orten der Erde ist die Inklination eine andere. Am magnetischen Nordpol und Südpol steht die Nadel fast senkrecht, in der Nähe des Äquators fast horizontal. Eine fast mit dem geographischen Äquator zusammenfallende Zone um die Erde, innerhalb welcher die Inklination = 0 ist, die Nadel also horizontal schwebt, wird *magnetischer Äquator* genannt. Auch die Inklination ist Schwankungen unterworfen; in unseren Gegenden ist sie gegenwärtig im Abnehmen begriffen, die Gesetze jedoch, nach denen dies geschieht, sind noch nicht bekannt.

Die praktische Anwendung der Magnete ist eine recht ausgedehnte. Die Magnetnadel dient dem Seemann als Wegweiser, man benutzt Magnete, um Eisen von anderen Stoffen zu trennen, z. B. um für die Analyse in Stahlmörsern gepulverte Erze wieder von den aus dem Mörser stammenden Eisenteilchen zu befreien. Der Arzt entfernt mit Magneten Eisenteilchen, die ins Auge gelangt sind. Die wichtigste Anwendung des Magneten aber ist unzweifelhaft diejenige im Dienste der Elektrizität. Hier ist der Magnet sozusagen das wichtigste Reagens für Elektrizität, andererseits findet er Verwendung für die elektromagnetischen Maschinen.

8. Wärme.

Warm nennen wir einen Körper, der einen höheren, kalt einen solchen, der einen niedrigeren Temperaturgrad besitzt als unsere Haut. Die Wärmeempfindung im ersten Falle wird durch Zufuhr von Wärme, die Kälteempfindung im letzteren Falle durch Entziehung von Wärme verursacht.

Als Ursachen oder Quellen der Wärme wollen wir in Betracht ziehen: die Sonne, die Verbrennung, chemische Prozesse und mechanische Arbeit.

1. Erwärmung durch die Sonne. Daß die Sonne unserem Planeten alljährlich eine ungeheure Menge Wärme zuführt, ist bekannt. Weniger bekannt dagegen ist die Art und Weise, in welcher dies geschieht. Die von der Sonne ausgehenden Strahlen können wir in eine Reihe von Strahlenbündeln zerlegen; es resultiert dann das sogenannte Lichtspektrum (rot, orange, gelb, grün, blau, indigo, violett). Jedem einzelnen Teile des Spektrums kommen, wie man sich durch das Thermometer überzeugen kann, erwärmende Eigenschaften zu. Die höchste erwärmende Kraft des Spektrums aber besitzen für uns unsichtbare, jenseits des Rots liegende Teile desselben, welche aus diesem Grunde *dunkle Wärmestraahlen* genannt werden. Den Wärmestrahlen gegenüber verhalten sich nun die irdischen Körper sehr verschieden. Eine Reihe von ihnen hält alle Wärmestrahlen, welche sie treffen, entweder ganz oder zum großen Teil zurück; solche Körper werden *athermane* Stoffe genannt. Andere wieder lassen die Wärmestrahlen gänzlich oder fast gänzlich hindurchpassieren, ohne sie aufzunehmen. Diese werden *diathermane* Stoffe genannt. Die Resorption der Wärmestrahlen ist übrigens unabhängig von der Durchsichtigkeit oder Undurchsichtigkeit der betreffenden Medien. So ist z. B. Steinsalz fast gänzlich diatherman, Eis dagegen fast ganz atherman; Spiegelglas läßt etwa 40 Proz. der Wärmestrahlen hindurch. Auch gasförmige und flüssige Körper verhalten sich verschieden. Während z. B. Wasser recht viel Wärme absorbiert, läßt trockene Luft die Wärmestrahlen fast unverändert hindurch. Namentlich der letztere Umstand ist von der allergrößten Bedeutung. Er erklärt uns die wichtigen Verhältnisse der Erwärmung des Erdbodens. Verhielten sich alle irdischen Körper den Wärmestrahlen gegenüber gleich, so müßten die oberen Luftschichten nicht bloß gleiche, sondern sogar stärkere Erwärmung erfahren als die unteren. Tatsächlich ist dies nicht der Fall. Die höheren Luftschichten besitzen vielmehr niedrigere Temperatur als die niedrig gelegenen. Dies kommt daher, daß trockene Luft die Wärmestrahlen ganz unabsorbiert hindurch läßt, daß dagegen die Erdoberfläche dieselben aufnimmt und der erwärmte Erdboden die ihm zunächst liegenden Luftschichten erwärmt. Dazu kommt noch, daß der Erdboden auch die ihn treffenden hellen Wärmestrahlen aufnimmt und, nachdem dieselben in dunkle Wärmestrahlen umgewandelt sind, durch Strahlung gleichfalls wieder abgibt.

2. Wärme durch Verbrennung. Für die Praxis wenigstens ist die Verbrennung, d. h. die Verbindung mit Sauerstoff, die wichtigste Quelle zur Erzeugung von Wärme. Das wichtigste zur Verbrennung gelangende Material ist der Kohlenstoff, ihm schließt sich an die Cellulose, die wir in Form von Holz benützen. Wichtige Brennstoffe sind ferner Kohlenwasserstoffe in festem (Paraffin), flüssigem (Petroleum) und gasförmigem (Leuchtgas) Zustande. Die höchste, durch Verbrennung erreichbare Temperatur (etwa 2800°) liefert die Verbrennung des Aluminiums auf Kosten des Sauerstoffs von Metalloxyden, die als *Thermitverfahren* bekannt ist (vgl. S. 233). — Die durch Verbrennung von Wasserstoff im Sauerstoff erzeugte *Knallgasflamme* hat eine Temperatur von etwa 2000° .

3. Mechanische Arbeit. Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Wilden Feuer durch Aneinanderreiben zweier Holzstücke erzeugen. Bekannt ist ferner, daß durch Hämmern ein Nagel heiß wird, daß Wagenachsen, die nicht gehörig geschmiert sind, glühend werden können. In allen diesen Fällen wird Arbeit in Wärme umgewandelt. Eine Bewegung, welche in irgend einer Weise gehemmt wird, erzeugt Reibung und dadurch Wärme.

4. Wärme durch chemische Prozesse. Ebenso wie bei der Verbrennung, welche ja auch ein chemischer Vorgang ist, wird bei den vielen anderen chemischen Prozessen Wärme in Freiheit gesetzt, indem sich chemische Energie in Wärme umwandelt. Erwärmung tritt z. B. auf beim Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser oder Alkohol, beim Löschen von Ätzkalk mit Wasser, ferner beim Auflösen von trockenen Ätzalkalien in Wasser.

5. Wärme durch Elektrizität. Wärme kann auch dadurch erzeugt werden, daß elektrische Energie in Wärme umgesetzt wird. Lassen wir z. B. eine große Menge hochgespannter Elektrizität einen Leiter durchfließen, welcher einen genügenden Widerstand bietet, z. B. einen dünnen Platindraht, Kupferdraht, Eisendraht, so wird Elektrizität in Wärme umgesetzt, die betreffenden, Widerstand darbietenden Körper werden erwärmt, ja zum Glühen gebracht. Hierauf beruht z. B. die *Galvanokautistik*. Der zwischen zwei Kohlespitzen entstehende elektrische Flammenbogen hat eine Temperatur von etwa 4000° . Diese Wärmequelle wird zur Zeit im elektrischen Ofen ausgenützt. (Vgl. Calciumcarbid S. 179.)

Wirkungen der Wärme. 1. Ausdehnung. Die Wärme dehnt alle Körper aus. Wenn wir einen Tiegel haben, der ganz genau in einen eisernen Ring hineinpaßt, so fällt der Tiegel durch den Ring hindurch, wenn der letztere glühend gemacht wird. Im täglichen Leben ist auf die Ausdehnung durch die Wärme in vielen Fällen Rücksicht zu nehmen. Bolzen für Bügeleisen müssen etwas kleiner angefertigt werden als die entsprechende Höhlung des Plätteisens, damit sie auch im rotglühenden Zustande hineingehen. Wagenreifen werden rotglühend über Wagenräder gebracht und haften dann nach dem Ablöschen infolge der Zusammenziehung beim Erkalten sehr fest.

Die Ausdehnung der festen Körper wird im Verhältnis zu ihrer ursprünglichen Länge angegeben. Sie ist für die verschiedenen Körper verschieden. Die Ausdehnung flüssiger Körper wird nach dem Verhältnis ihres kubischen Inhaltes berechnet. Flüssigkeiten dehnen sich stärker durch Wärme aus als feste Körper. — Auch die Ausdehnung gasförmiger Körper wird nach dem Verhältnis des kubischen Inhaltes berechnet. Die Ausdehnung der Gase durch Wärme ist noch bedeutender als die von Flüssigkeiten und festen Körpern. Der *Ausdehnungskoeffizient* ist für alle Gase $= \frac{1}{273}$, d. h. alle Gase nehmen für jede Erwärmung um 1° um $\frac{1}{273}$ ihres Volumens zu.

Die Messung der Wärme geschieht durch Instrumente, die auf der Ausdehnung der Körper durch Wärme beruhen. Dieselben werden *Thermometer* genannt und sind bereits besprochen.

2. Die Wärme verändert den Aggregatzustand der Körper. Ein Körper kann bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Zuständen auftreten, er kann fest, flüssig oder gasförmig sein.

Das Schmelzen ist der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand. Es beruht darauf, daß durch die Zufuhr von Wärme die Anziehungskraft der kleinsten Teilchen der Materie überwunden wird, daß diese kleinsten Teilchen gleichsam voneinander abgestoßen werden. Schmelzbar sind die meisten uns bekannten festen Körper, aber bei verschiedenen Temperaturen. Einige Metalllegierungen zeigen einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt, z. B. *Roses Metall* 95° , *Woodsches Metall* 70° . Bei sehr hoher Temperatur (ca. 1800°) schmilzt Platin.

Eine Reihe von Körpern, z. B. Eis, bleiben bis zu einer gewissen Temperatur fest und gehen oberhalb dieser plötzlich in flüssigen Zustand über. Andere, wie die meisten Metalle, Wachs, Fett u. a. erweichen vor dem Verflüssigen. Auf diesem wichtigen Umstande beruht die Bearbeitung des Glases und der Metalle in der Hitze, z. B. das Schweißen des Eisens, des Platins.

Das Verdampfen. Während der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand nur bei ganz bestimmten Temperaturen eintritt, findet Verdampfung sowohl bei niederen als bei hohen Temperaturen statt. Nur ist die Verdampfung bei höheren Temperaturen lebhafter. Ja, es können sogar feste Körper verdampfen. Dies ist z. B. der Fall bei Eis, Kampher, Moschus u. a. Das Verdampfen von Flüssigkeiten bei niederer Temperatur wird Verdunsten genannt. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Verdampfung allmählich zu, bis sie plötzlich in außerordentlich stürmischer Weise auf-

tritt und dann Kochen oder Sieden genannt wird. Das Sieden tritt ein, wenn die Dampfspannung gleich ist dem Drucke der atmosphärischen Luft. Es hängt also der Siedepunkt von dem Drucke der Luft ab, während der Schmelzpunkt davon so gut wie unabhängig ist. So siedet Wasser bei 760 mm Barometerstand bei 100° . Bei geringerem Druck, z. B. auf hohen Bergen, siedet es schon erheblich niedriger (hierauf beruht auch die Anwendung der Vakuumverdampfapparate). Bei gesteigertem Druck dagegen (*Papinscher Topf*) findet das Sieden erst oberhalb 100° statt.

Verbreitung der Wärme. Haben im Raume verschiedene Körper verschiedene Temperatur, so geht von dem wärmeren Körper Wärme auf den kälteren Körper über, bis das thermische Gleichgewicht hergestellt ist. Diese Art der Wärmeverbreitung wird Wärmeleitung genannt, wenn die betreffenden Körper untereinander in Verbindung stehen. Körper, welche die Wärme gut leiten, werden gute Wärmeleiter, solche, welche die Wärme schlecht leiten, schlechte Wärmeleiter genannt. Gute Wärmeleiter sind alle Metalle, schlechte Wärmeleiter sind Marmor, Porzellan, Ziegelsteine, Holz, Wolle, Federn, Garn. Die guten Leiter leiten die Wärme gut, geben sie daher auch an ihre Umgebung leicht ab, schlechte Leiter leiten die Wärme schlecht, geben sie daher an ihre Umgebung auch weniger leicht ab. Auf dieser Tatsache beruht die Benützung von Wolle, Federn und Haaren zu Kleidungsstücken, da diese die Wärme des menschlichen Körpers nur sehr langsam ableiten, ferner die Anwendung von Holz und Porzellan zu Griffen für Kochgefäße. Es ist darauf aber auch das fatale Zerspringen von Glas- und Porzellangefäßen beim Erwärmen zurückzuführen.

Körper, welche voneinander entfernt sind, gleichen ihre Wärme durch Strahlung aus. Die Wärmestrahlung erfolgt bei jeder Temperatur, doch strahlt ein heißer Körper naturgemäß mehr Wärme aus als ein kalter. Es unterscheidet sich hiedurch die Wärmestrahlung von der Lichtstrahlung; letztere findet nur bei Glühtemperatur (über 500°) statt. Die Wärmestrahlen sind ähnlichen Gesetzen unterworfen wie die Lichtstrahlen, d. h. sie können durch Medien hindurchgehen, können dabei gebrochen werden, oder aber sie werden von Medien, die sie nicht passieren können, reflektiert. — Die Stärke der Ausstrahlung hängt ab von der Temperatur eines Körpers und seiner Natur, namentlich auch von der Beschaffenheit seiner Oberfläche. Rauhe Flächen strahlen unter sonst gleichen Bedingungen mehr Wärme aus als glatte, ebenso dunkelfarbige Körper mehr als helle. Hierauf sind verschiedene praktische Tatsachen zurückzuführen, z. B. der Umstand, daß sich Flüssigkeiten in glatten Gefäßen (polierte Teekessel, Porzellankannen) länger warm erhalten als in rauhen. Ebenso wie mit der Wärmeabgabe verhält es sich mit der Wärmeaufnahme. Rauhe und dunkle Körper werden leichter erwärmt als glatte und helle. Daher halten wir es für zweckmäßig, uns im Sommer hell, im Winter dunkel zu kleiden. Aus dem gleichen Grunde streicht man die oberen, der Sonne ausgesetzten Teile der Straßenbahnwagen etc. weiß an.

Spezifische Wärme. Man hat gefunden, daß zur Erwärmung gleicher Gewichtsmengen verschiedener Körper auf die nämliche Temperatur verschiedene Wärmemengen nötig sind. Die spezifische Wärme ist diejenige in Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge, welche nötig ist, um eine Gewichtseinheit eines Stoffes um 1° (von 0 auf 1°) zu erwärmen. Als Wärmeeinheit („Kalorie“) hat man diejenige Wärmemenge festgesetzt, welche erforderlich ist, um eine Gewichtseinheit Wasser um 1° (von 0 auf 1°) zu erwärmen.

Spezifische Wärme einiger Stoffe.

| | | | | | |
|-------------|-------|---------------|-------|--------------|-------|
| Wasser . . | 1,000 | Quecksilber . | 0,033 | Gold . . . | 0,032 |
| Alkohol . . | 0,632 | Eisen . . . | 0,114 | Blei . . . | 0,031 |
| Äther . . | 0,550 | Kupfer . . | 0,095 | Glas . . . | 0,198 |
| Olivöl . . | 0,504 | Silber . . . | 0,057 | Schwefel . . | 0,203 |

Wenn wir also sagen, die spezifische Wärme des Glases ist $= 0,198$, so heißt das so viel wie: um 1 kg Glas in seiner Temperatur um 1° zu erhöhen, ist nur 0,198mal so viel Wärme nötig, als um die Temperatur von 1 kg Wasser um 1° zu erhöhen. — Bemerkenswert ist, daß die spezifische Wärme gas- und dampfförmiger Körper in ganz bestimmtem Verhältnis zu ihrem Atomgewicht steht (Dulong-Petitsches Gesetz) (s. S. 14).

Latente Wärme. Wir können einem Körper Wärme zuführen, ohne daß wir im stande sind, eine Erhöhung der Temperatur desselben nachzuweisen. Erwärmen wir z. B. ein Gefäß mit Eis, so bleibt ein eingesetztes Thermometer, trotzdem wir erhebliche Quantitäten Wärme zuführen, so lange auf 0° stehen, bis das letzte Stückchen Eis geschmolzen ist. — Erhitzen wir Wasser, so beginnt es bei 100° sich in Dampf zu verwandeln; wir setzen das Erhitzen fort, führen dem Wasser immer neue Quantitäten Wärme zu und doch können wir uns leicht überzeugen, daß der gebildete Wasserdampf die nämliche Temperatur besitzt als das siedende Wasser. Es ist also Wärme verbraucht worden, die wir anscheinend nicht nachweisen können. Woher kommt das? In den angeführten beiden Beispielen ist Wärme in Arbeit umgesetzt worden. — Um einen festen Körper zu schmelzen, bedarf es der Wärme; dieselbe drängt die durch Kohäsion einander nahe gerückten Molekeln auseinander, ebenso wird beim Verdampfen eines flüssigen Körpers Arbeit geleistet, indem die einzelnen Molekeln noch weiter voneinander entfernt werden. Daß hier in der Tat Wärme in Arbeit umgesetzt wird, ist daraus ersichtlich, daß umgekehrt die geleistete Arbeit wieder in Wärme übergeführt werden kann. Wenn ein flüssiger Körper erstarrt, so gibt er genau die nämliche Wärmemenge wieder ab, die er vorher zu seiner Verflüssigung verbraucht hatte; ein gasförmiger Körper gibt beim Verdichten genau die gleiche Wärmemenge wieder ab, die er vorher verbraucht hatte, um aus dem flüssigen in dampfförmigen Zustand überzugehen. Die latente Wärme wird in „Kalorien“ ausgedrückt (s. oben). Die latente Wärme des Eises ist $= 79,2$. Das heißt mit anderen Worten: um

1 kg Eis von 0° in Wasser von 0° zu verwandeln, ist ebensoviel Wärme nötig, wie um 79,2 kg Wasser von 0° in Wasser von 1° zu verwandeln. Umgekehrt wird dieselbe Menge von 79,2 Wärmeeinheiten frei, wenn Wasser von 0° zu Eis erstarrt. — Die latente Wärme des Wasserdampfes ist = 536, d. h. um 1 kg Wasser von 100° in Wasserdampf von 100° zu verwandeln, ist so viel Wärme nötig, wie genügen würde, um 536 kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen.

9. Kohäsion. Adhäsion. Attraktion.

Die Materie besteht aus Atomen; dieselben sind aber — so nehmen wir an — in freiem Zustande nicht existenzfähig, eine ihnen innewohnende Kraft, welche wir chemische Affinität oder chemische Verwandtschaft nennen, nötigt sie, sich miteinander zu verbinden. Durch die Verbindung von Atomen erhalten wir Atomkomplexe, welche Molekeln genannt werden, und zwar bestehen die Molekeln der Elemente aus gleichartigen Atomen, diejenigen der chemischen Verbindungen dagegen aus ungleichartigen Atomen. Es wäre von vornherein nun denkbar, daß, nachdem mit der Bildung von Molekeln die chemische Verwandtschaft der Atome befriedigt oder gesättigt wurde, die einzelnen Molekeln aufeinander irgend welche Wirkungen nicht mehr ausüben, daß sie sich zueinander vollkommen indifferent verhalten. Dem ist jedoch nicht so, es findet vielmehr auch unter den schon gebildeten Molekeln Anziehung statt. Wäre dies nicht der Fall, verhielten sich also die einzelnen Molekeln gegeneinander indifferent, so würde der Begriff des Körperlichen überhaupt nicht existieren, und falls man davon absehen will, müßte es schon längst gelungen sein, Molekeln zu sehen, zu messen oder auf irgend eine andere Weise zur Anschauung zu bringen. — Die auch den fertigen Molekeln innewohnenden Anziehungskräfte sind die Ursache davon, daß es eine raumerfüllende Materie gibt.

Je nachdem nun die anziehenden Kräfte der Molekeln in nächster Nähe, oder aber in weiterer Ferne aufeinander einwirken, je nachdem die sich gegenseitig anziehenden Molekeln gleichartig oder ungleichartig sind, unterscheiden wir die anziehenden Kräfte als Kohäsion, Adhäsion oder Attraktion.

Unter Kohäsion oder Festigkeit verstehen wir die Kraft, mit welcher die Molekeln des nämlichen Körpers sich gegenseitig anziehen, es ist die Kraft, welche die Molekeln zu Körpern zusammenhält. — Gemessen wird die Kohäsion oder Festigkeit nach dem Widerstande, welchen ein Körper der Trennung seiner Teilchen entgegensetzt.

Am deutlichsten tritt die Kohäsion bei den festen Körpern hervor, viel schwächer äußert sie sich bei den Flüssigkeiten (daß sie bei diesen vorhanden ist, zeigt sich an ihrer Fähigkeit, Tropfen zu bilden), bei den Gasen ist sie = 0. Von besonderem Einfluß auf die Kohäsion ist die Temperatur. Erniedrigung der Temperatur bewirkt Zunahme der Kohäsion, Erhöhung der Temperatur Abnahme derselben. Am deutlichsten läßt sich das bei Körpern zeigen, welche in allen drei Aggregatzuständen vorkommen. Das Wasser z. B. erstarrt in der Kälte zu Eis. Dasselbe ist ein fester Körper; um dessen Teilchen voneinander zu trennen, bedarf es einer erheblichen Kraft. — Durch Wärme-

zufuhr wird das Eis zu flüssigem Wasser; die Kohäsion des letzteren ist viel geringer, es gehört nur wenig Kraft dazu, die einzelnen Wasserteilchen voneinander zu entfernen. — Durch weitere Wärmezufuhr wird Wasser in Dampf verwandelt; die Kohäsion des Wasserdampfes ist = 0. Die einzelnen Molekeln des Wasserdampfes haben nicht bloß keine Neigung, sich gegenseitig festzuhalten, sie zeigen im Gegenteil das Bestreben, sich möglichst weit voneinander zu entfernen. — Bei vielen Körpern ist auch die Bearbeitung, der sie unterworfen waren, von hervorragendem Einfluß auf ihre Kohäsion; geringe fremdartige Zusätze bewirken oftmals durchgreifende Änderung in Bezug auf die Kohäsion. — So ist gehämmertes Kupfer dichter und fester als gegossenes. Schnell abgekühltes Glas ist spröde, d. h. es neigt zum Zerbrechen, langsam abgekühltes dagegen ist von besonderer Zähigkeit. — Bekannt ist ferner, daß ein geringer Gehalt des Eisens an Kohlenstoff die Eigenschaften desselben durchgreifend verändert, das weiche, zähe Schmiedeeisen wird dadurch zu elastischem Stahl oder sprödem Gußeisen. Eine minimale Verunreinigung des Zinks durch Arsen verhindert das Ausziehen desselben zu Zinkdraht. — Gold, welches fremde Metalle enthält, verliert erheblich an Dehnbarkeit.

A d h ä s i o n. Während unter Kohäsion die Kraft verstanden wird, mit welcher sich die kleinsten Teilchen des nämlichen Körpers anziehen, bezeichnet man mit **A d h ä s i o n** diejenige Kraft, mit welcher sich die kleinsten Teilchen verschiedener Körper anziehen. Diese Körper können entweder gleichartig oder ungleichartig sein, Bedingung ist nur, daß die Anziehung zwischen verschiedenen Individuen stattfindet. Die Adhäsion zwischen zwei Körpern ist umso stärker, in je mehr Punkten sie sich berühren. Bringt man z. B. zwei sehr fein geschliffene, möglichst ebene Glasplatten zusammen, so haften sie fest aneinander, trotzdem sie sich eigentlich nur an wenig Stellen berühren. Sind die Körper, welche man zusammenbringt, weich oder nachgiebig, so werden sich natürlich mehr Berührungspunkte erzielen lassen; solche Körper, z. B. Wachs, Pflaster, Harze etc., adhären deshalb viel stärker. Ähnliche günstige Verhältnisse liegen vor bei der Adhäsion zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten. Die letzteren sind im stande, die ersteren an möglichst vielen Stellen zu berühren, die Adhäsion zwischen ihnen wird also recht stark sein. Doch kommt hierbei noch in Betracht, wie sich die Kohäsion der Flüssigkeit zu der Adhäsion des festen Körpers verhält. — Ist die Adhäsion des festen Körpers zu der Flüssigkeit größer als die Kohäsion der Flüssigkeit, so tritt **B e n e t z e n** ein (Beispiel: Wasser oder Alkohol und Glas), umgekehrt bleibt das Benetzen aus, wenn die Kohäsion der Flüssigkeit die Adhäsion zu dem festen Körper überwiegt (Beispiel: Quecksilber und Glas).

Es erklärt sich hieraus, daß Glas von Wasser benetzt wird, weil die Adhäsion des Glases die Kohäsion des Wassers überwiegt; Quecksilber hingegen benetzt Glas nicht, da die Kohäsion des Quecksilbers größer ist als die Adhäsion des Glases. — Die günstigsten Verhältnisse für Adhäsion treten ein, wenn eine zwischen zwei feste Körper gebrachte Flüssigkeit später fest wird. Auf dieser letzteren Tatsache beruht das Leimen, Kleistern und Löten.

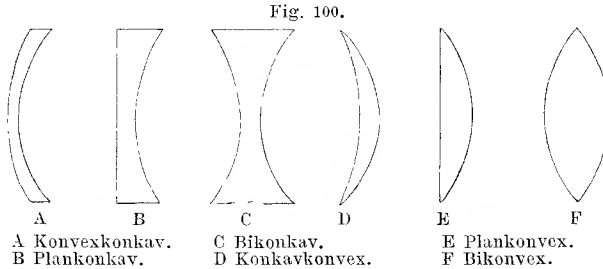
Auf Adhäsion ist auch die Tatsache zurückzuführen, daß Flüssigkeiten in engen Röhren keine horizontale Oberfläche besitzen. Bei den meisten Flüssigkeiten zeigt sich die Oberfläche konkav gekrümmt, weil die den Glaswandungen zunächst befindlichen Flüssigkeitsteilchen stärker von der Adhäsion des Glases betroffen werden, als die mehr in der Mitte der Flüssigkeitssäule vorhandenen. — Quecksilber zeigt im Gegensatz hierzu eine konvexe Oberfläche, weil die Kohäsion desselben die Adhäsion des Glases bei weitem überwiegt. Auf Adhäsion sind eine große Anzahl von Vorkommnissen des täglichen Lebens zurückzuführen: das Anhaften von Staub auf Wänden und Möbeln, das Schreiben und Zeichnen mit Tinte, Bleistift und Pastellfarben, das galvanische Vergolden und Versilbern etc., das Anhaften der Zinnfolie an den gewöhnlichen Spiegeln.

A t t r a k t i o n. Während Kohäsion und Adhäsion in möglichster Nähe wirkende Kräfte sind, verstehen wir unter Attraktion diejenige Kraft, mit welcher Körper sich untereinander auch in bedeutender Entfernung anziehen (Schwerkraft, Magnetismus, Elektrizität).

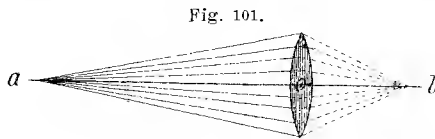
10. Mikroskop.

Ein Mikroskop ist ein Instrument, durch das wir in der Nähe befindliche kleine Gegenstände deutlicher sichtbar machen können. — Da das Mikroskop Kombinationen von Linsen enthält, wollen wir uns zunächst mit den Wirkungen der letzteren auf das Licht beschäftigen.

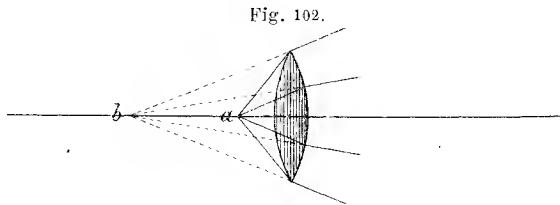
Linsen sind von Kugelflächen begrenzte, sehr fein geschliffene Glaskörper. Man teilt sie ein in konvexe (oder Sammellinsen) und konkave (oder Zerstreuungslinsen) und unterscheidet außerdem noch mehrere Unterabteilungen.



Es sollen hier namentlich die bikonvexen Linsen (*F*) ins Auge gefaßt werden. Diese sind in der Regel kreisförmig, aus Glas. In der Mitte



der Linse liegt der optische Mittelpunkt *O* (Fig. 101). Die Centra der die Linsen begrenzenden Kugelflächen heißen die geometrischen Mittelpunkte der Linse. Die diese beiden Punkte verbindende gerade Linie *ab* und ihre Verlängerung heißt die optische Achse (Fig. 101).



Satz I. Alle Strahlen, welche von einem Punkte *a* ausgehen, werden durch Linsen so gebrochen, daß sie selbst, oder ihre rückwärtigen Verlängerungen sich wieder in einem Punkte *b* schneiden.

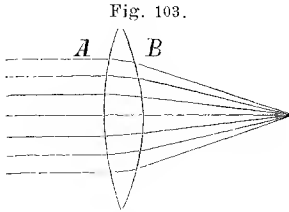
In Fig. 101 sind die von *a* kommenden Strahlen nicht sehr divergierend; sie werden daher von der Linse so gebrochen, daß sie sich jenseits derselben im Punkte *b* schneiden. In *b* entsteht ein kleiner leuchtender Punkt (das Bild), welcher auf einem Schirme aufgefangen werden kann (reelles Bild). In Fig. 102 dagegen sind die von *a* kommenden

Strahlen stark divergierend; sie werden daher von der Linse nur weniger divergierend gemacht, so daß ihre rückwärtigen Verlängerungen sich in b schneiden. Das Auge sieht in b einen hellen Punkt, der aber auf einem Schirm nicht aufgefangen werden kann (virtuelles Bild).

Satz II. Der optischen Achse parallel gehende Strahlen*) schneiden sich nach der Brechung in einem Punkte der Achse.

Dieser Punkt ist der Brennpunkt oder Fokus. Natürlich liegt auf jeder Seite der Linse je ein Brennpunkt.

Die Entfernung der beiden Brennpunkte vom optischen Mittelpunkt heißt die Brennweite oder Fokaldistanz (Fig. 103).



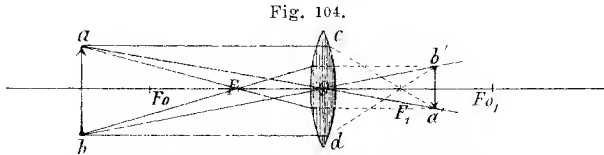
Satz III. Strahlen, welche vor der Brechung durch den Brennpunkt gingen, gehen nach der Brechung parallel der optischen Achse (Umkehrung des vorigen Satzes).

Satz IV. Ein Strahl, der durch den optischen Mittelpunkt geht, geht ungebrochen hindurch.

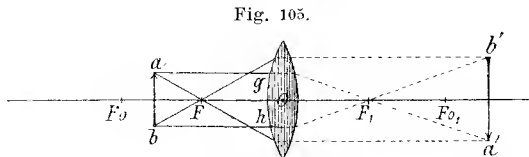
Mit der Kenntnis dieser Sätze ausgerüstet, können wir die Lage des Bildes bestimmen, und zwar haben wir hierbei drei verschiedene Fälle zu unterscheiden.

1. Der leuchtende Gegenstand ab liegt im Unendlichen**).

Wir ziehen vom Punkte a aus einen der optischen Achse parallelen Strahl ac bis zur Linse; derselbe muß nach der Brechung durch den Fokus F_1 gehen (Satz II). Hierauf legen wir vom Punkte b aus durch den Fokus F einen Strahl bis zur Linse; derselbe muß nach der Brechung parallel der optischen Achse gehen und schneidet den



ersten Strahl im Punkte a' (Satz III). Ein durch den optischen Mittelpunkt von a ausgehender Strahl geht ungebrochen durch und trifft die beiden vorigen Strahlen auch in a' (Satz IV). Hier im Punkte a' also entsteht das Bild des Punktes a , die Pfeilspitze. — In der gleichen Weise verfahren wir vom Punkte b ausgehend und finden das Bild desselben in b' . In der nämlichen Weise könnten wir für jeden Punkt des leuchtenden Gegenstandes den zugehörigen Bildpunkt bestimmen und finden, daß das Bild des Pfeiles zwischen $a'b'$ zu liegen kommt. — Das Bild liegt auf der anderen Seite der Linse, zwischen Brennweite und doppelter***) Brennweite umgekehrt und verkleinert (Fig. 104)



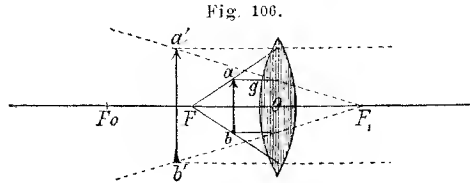
*) Man kann dieselben auffassen als von einem, unendlich weit entfernt liegenden Punkte ausgehend.

**) Als unendlich bezeichnet man hier jede Entfernung vom optischen Mittelpunkt, welche größer ist als die doppelte Brennweite (s. folgende Fußnote).

***) Unter doppelter Brennweite versteht man die der Brennweite entsprechende doppelte Entfernung vom optischen Mittelpunkte.

2. Der leuchtende Gegenstand ab liegt zwischen Brennweite und doppelter Brennweite (Fig. 105).

Wir ziehen vom Punkte a aus den der optischen Achse parallelen Strahl ag bis zur Linse; derselbe muß nach der Brechung durch den Brennpunkt F_1 in der Richtung nach a' gehen (Satz II). Ferner legen wir von a aus durch den Brennpunkt F einen Strahl bis zur Linse. Dieser muß nach der Brechung parallel der optischen Achse gehen und schneidet den vorigen Strahl in a' (Satz III). Hier also muß sich das Bild des Punktes a bilden. (Beweis dafür ist noch, daß der durch den optischen Mittelpunkt O



von a aus gelegte Strahl auch in a' schneidet, Satz IV). In gleicher Weise finden wir als Bildpunkt von b den Punkt b' . Das Bild des Gegenstandes ab liegt also zwischen $a'b'$. Das Bild liegt auf der anderen Seite der Linse, ist umgekehrt und vergrößert.

3. Der leuchtende Gegenstand ab liegt innerhalb der einfachen Brennweite (Fig. 106).

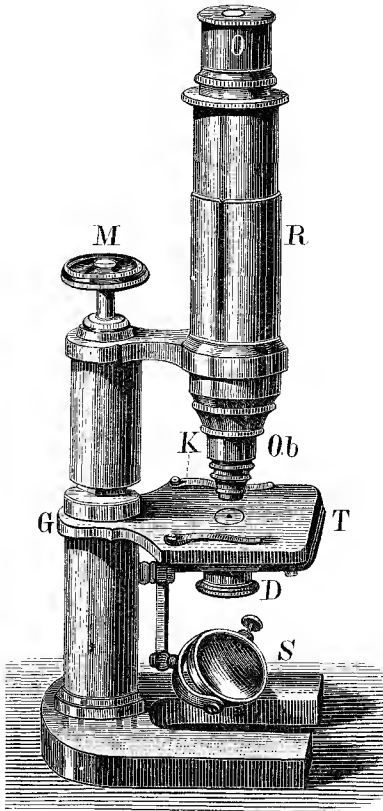
Wir ziehen in diesem Falle vom Punkte a aus den parallel der optischen Achse liegenden Strahl ag ; dieser geht nach der Brechung durch den Fokus F_1 , seine rückwärtige Verlängerung nach a' hin (Satz II und I). Alsdann legen wir von a aus einen Strahl durch F an die Linse. Nach der Brechung muß derselbe parallel der optischen Achse gehen (Satz III), seine rückwärtige Verlängerung schneidet den vorigen Strahl in a' (Satz I). Hier im Punkte a' also liegt die Spitze a des leuchtenden Pfeiles. Ebenso finden wir als Bildpunkt für b den Punkt b' ; das Bild des Gegenstandes ab liegt also zwischen $a'b'$. Es liegt auf derselben Seite der Linse zwischen Brennweite und doppelter Brennweite, ist aufrecht und vergrößert und virtuell (kann nicht aufgefangen werden).

Verallgemeinernd läßt sich sagen: Liegen Gegenstand und Bild auf verschiedenen Seiten der Linse, so ist das Bild umgekehrt und reell, d. h. es kann auf einem Schirm etc. aufgefangen werden. — Liegen dagegen Gegenstand und Bild auf derselben Seite der Linse, so ist das Bild aufrecht und virtuell, d. h. es kann auf einem Schirm nicht aufgefangen werden.

Seiner äußeren Einrichtung nach besteht das Mikroskop zunächst aus dem Stativ und der eigentlichen optischen Vorrichtung. Das Stativ besitzt an seinem Grunde einen mit Blei ausgegossenen, in der Regel hufeisenförmigen Fuß, auf welchem eine Säule sich erhebt, welche bei G den Objektstisch T trägt. Unterhalb desselben ist ein nach allen Richtungen um seine Achse drehbarer Spiegel S angebracht. K sind Klammern, um das Objekt auf dem Objektstisch zu fixieren. Der obere Teil des Statives endigt in die federnde Hülse R , welche dazu dient, das eigentliche Mikroskoprohr festzuhalten und doch ein bequemes Verschieben desselben zu gestatten. M ist die sogenannte Mikrometerschraube, durch welche man

den oberen Teil des Statives dem Objektische näher oder entfernter rücken kann. Um eine mikroskopische Untersuchung auszuführen, bringt man das möglichst feine und durchsichtige Objekt auf einen Objektträger von Glas, befeuchtet es mit etwas Wasser und bedeckt es mit einem Deckgläschen.

Fig. 107.



Man legt nun das so vorbereitete Objekt auf die mittlere Öffnung des Objektisches — bei starker Vergrößerung schaltet man in diesen den Strahlensammler *D* ein — und stellt nun den Spiegel, indem man in das Mikroskop hineinsieht, so, daß man möglichst große Helligkeit erzielt. Alsdann stellt man das Mikroskoprohr erst durch sanftes Drchen und Schieben, zuletzt mit der Mikrometerschraube so ein, daß man ein recht scharfes Bild bekommt. — Das erhaltene Bild ist vergrößert und umgekehrt.

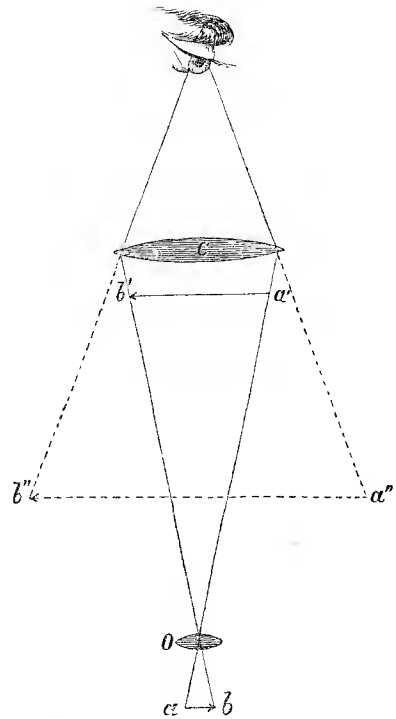
Wenden wir uns nun zur inneren Einrichtung des Mikroskopes und zur Erklärung des optischen Vorganges. Das Mikroskoprohr ist eine zylindrische, innen geschwärzte Hülse, welche an ihrem unteren, verjüngten Ende mittels eines Schraubengewindes das Objektiv *Ob* (Fig. 107) trägt. Dieses ist im einfachsten Falle eine bikonvexe Linse, meist aber ein System mehrerer Linsen, das aber von gleicher Wirkung wie eine bikonvexe Linse ist. In die obere Öffnung der Hülse senkt man das Okular *O*

ein, welches im einfachsten Falle gleichfalls eine bikonvexe Linse ist, in der Regel aber aus mehreren, ebenso wie eine einzige wirkenden, Linsen besteht. Um mit dem Mikroskop sehen zu können, müssen wir das Mikroskoprohr so einstellen, daß das Objekt zwischen Brennweite und doppelter Brennweite des Objektivs zu liegen kommt; es tritt dann der als Nr. 2 bezeichnete Fall ein: es entsteht auf der anderen Seite der Linse ein vergrößertes umgekehrtes Bild $a'b'$ hinter der doppelten Brennweite. Die Dimensionen der Linsen und des Mikroskoprohres sind so gewählt, daß dieses vergrößerte Bild gerade innerhalb der Brennweite des Okulars liegt; indem wir das so erhaltene Bild, gleichsam durch eine Lupe, mit dem Okular *C* betrachten, wird es nochmals vergrößert, es entsteht zwischen Brennweite und doppelter Brennweite des Okulars ein vergrößertes virtuelles Bild $a''b''$ des ersten Bildes, welches

aber, da das Okular nicht mehr umkehrend auf das erste Bild wirkt, umgekehrt bleibt (Fig. 108).

Die heutigen Mikroskope sind nun allerdings bedeutend komplizierter eingerichtet. Das Objektiv ist niemals eine einzige Linse, sondern eine Kombination mehrerer Linsen, ein Objektsystem. Verwendete man zu starken Vergrößerungen einzelne, stark gekrümmte Linsen, so würde man der Farbdispersion wegen farbig gesäumte Bilder erhalten. Dieser Übelstand wird aufgehoben, wenn man Linsensysteme benützt, die aus Crown- und Flintglaslinsen bestehen. Solche Systeme geben ungefärbte Bilder und heißen achromatische Systeme. Schon aus diesem Grunde also besteht das Objektiv stets aus mehreren Linsen; außerdem aber lassen sich starke Vergrößerungen überhaupt nur durch Kombination mehrerer Linsen erreichen. Aus den gleichen Gründen besteht auch das Okular stets aus mindestens zwei Linsen.

Fig. 108.



Prüfung des Mikroskopes. 1. Die Bilder dürfen keine blauen oder rötlichen Ränder zeigen, das Mikroskop muß achromatisch sein.

2. Das Schfeld muß eine ebene Fläche darstellen. Um dies festzustellen, bringt man auf einen Objektträger etwas Lycopodium. Es müssen dann die an der Peripherie des Gesichtsfeldes liegenden Sporen ebenso deutlich sichtbar sein wie die in der Mitte des Gesichtsfeldes liegenden, sie dürfen nicht verzerrt erscheinen.

Die Behandlung des Mikroskopes muß natürlich darauf gerichtet sein, den guten Zustand zu erhalten. Man hüte sich, die Gewinde durch ungeschicktes Handhaben zu überdrehen. Ferner vermeide man es sorgfältig, die Linsen mit ätzenden Flüssigkeiten, z. B. Säuren oder Laugen, in Berührung zu bringen.

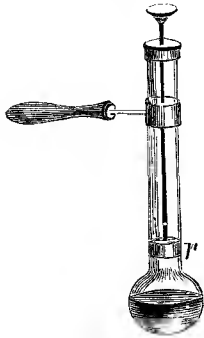
Das Abwischen der Linsen geschehe niemals mit Zeugstoffen, da diese die Gläser leicht ritzen können, sondern stets mit einem weichen ledernen Lappen. Hat sich im Innern der Linsensysteme Staub angesammelt, so sind dieselben sehr vorsichtig auseinander zu schrauben und mit einem feinen Pinsel zu säubern. Diese letztere Arbeit aber überläßt man am besten einem durchaus Sachkundigen.

11. Dampfmaschine.

Erhitzen wir Wasser in einem Gefäß, so beginnt es schließlich zu sieden, d. h. es verwandelt sich in Wasserdampf, welcher entweicht. Wählen wir die Verhältnisse des Gefäßes so, daß die Öffnung, durch welche der gebildete Dampf entweichen kann, verhältnismäßig klein ist, so sehen wir, daß der

Dampf mit merklicher Kraft ausströmt. Verstopfen wir die Öffnung lose mit einem Pfropfen, so wird der letztere durch den austretenden Dampf herausgeschleudert. Es beruht dies darauf, daß das gleiche Gewicht Wasser in Dampfform einen viel größeren Raum einnimmt als in flüssigem Zustande, ferner darauf, daß die Gase und Dämpfe ungemein elastische Körper sind, welche sich auf ein viel kleineres Volumen zusammenpressen lassen, als sie

Fig. 109.



unter gewöhnlichen Verhältnissen einnehmen. Beseitigt man das ihrer Ausdehnung entgegenstehende Hindernis ganz oder teilweise, so suchen die zusammengepreßten (gespannten) Dämpfe ihr ursprüngliches Volumen wieder einzunehmen und entweichen nun mit einer gewissen Kraft oder Spannung.

Bringen wir etwas Wasser in das nebenstehende Glasgefäß (Fig. 109), verschließen dasselbe mit dem gut passenden Kolben *p* und bringen das Wasser über einer Flamme zum Verdampfen, so sehen wir sehr bald den Kolben in die Höhe steigen. — Der Wasserdampf bildet ein größeres Volumen als das flüssige Wasser und treibt den Kolben in die Höhe. — Entfernen wir nun die Flamme und kühlen das Glasgefäß mit kaltem Wasser ab, so bemerken wir, daß der Kolben sich senkt und in seine ursprüngliche Lage allmählich wieder zurückkehrt. Der Grund dafür liegt darin, daß die gebildeten Wasserdämpfe durch die Abkühlung wieder zu flüssigem Wasser, welches ein geringeres Volumen einnimmt, kondensiert werden. Zwischen der Wasseroberfläche und dem Kolben bildet sich dabei ein luftleerer Raum. Es übt nun die äußere Luft einen Druck auf den Kolben *p* aus und treibt diesen in seine alte Lage zurück. Auf der Erkenntnis dieser einfachen Tatsachen beruht das Verständnis der Dampfmaschinen.

Das Verdienst der praktischen Einführung der Dampfmaschinen gebührt James Watt (geb. 1736), indessen waren schon lange vor ihm nicht ohne Erfolg Versuche angestellt worden, den Wasserdampf als motorische Kraft zu benutzen. — Es ist natürlich hier nicht der Ort, die gegenwärtig fast ins Unendliche ausgedehnte Verschiedenheit der Konstruktion der Dampfmaschinen zu besprechen, das hier gegebene Bild kann nur ein schematisches sein.

Eine Dampfmaschinenanlage besteht im wesentlichen aus drei Teilen: D a m p f k e s s e l, R o h r l e i t u n g und D a m p f m a s c h i n e.

Der D a m p f k e s s e l dient dazu, das Wasser in Dampf zu verwandeln, er ist aus starken schmiedeeisernen Blechen hergestellt und wird von außen mittels einer Feuerung beheizt. Von den vielen verschiedenen Ausführungsformen der Dampfkessel sind in der Hauptsache nur drei Arten bestehen geblieben, die je nach den vorliegenden Verhältnissen die Wahl des Systemes für eine neue Dampfanlage bedingen. Die erste Art ist der Flammrohrkessel,

ein walzenförmiger Hohlkörper, durch welchen ein oder zwei weite Rohre der Länge nach hindurchgehen. Die Feuergase gehen zunächst durch diese Rohre, und dann außen um den Kessel herum. Die zweite Art ist der *Siederohrkessel*, bei dem in dem Kesselkörper eine große Anzahl enge Röhren liegen, durch welche die Feuergase hindurchziehen. Alle Lokomotiv- und Lokomobilkessel sind so ausgeführt, da es sich hierbei darum handelt, auf kleinstem Raum eine möglichst große feuerberührte Heizfläche unterzubringen. Die dritte Art ist der *Wasserohrkessel*, bei diesem befindet sich das Wasser in den Röhren, und die Feuergase bestreichen die Röhren von außen.

Das Wasser wird im Kessel ständig auf derselben Höhe erhalten, indem eine Pumpe stets so viel Wasser in den Kessel hineindrückt, als in Form von Wasserdampf entweicht. Der Stand des Wassers ist äußerlich sichtbar an dem *Wasserstandsglase*. Der jeweilig herrschende Dampfdruck kann an einem *Manometer* abgelesen werden. Sollte die Verdampfung stärker werden als die Dampfantnahme, so würde der Dampfdruck steigen. In diesem Falle läßt ein sich selbsttätig öffnendes *Sicherheitsventil* so viel Dampf entweichen, daß der Druck, für welchen der Kessel berechnet ist, nicht überschritten wird. Durch dieses Sicherheitsventil wird verhütet, daß der Dampfdruck zu groß wird, wodurch eine Explosion des Kesselkörpers hervorgerufen werden könnte.

Aus dem Kessel gelangt der entwickelte Dampf durch die Rohrleitung zur Dampfmaschine. Die Rohrleitung besteht ebenfalls aus Schmiedeeisen, zuweilen auch aus starkwandigem Gußeisen. Um Wärmeausstrahlung und dadurch bedingte Kondensation von Dampf zu verhindern, umhüllt man die Rohre mit einer dicken Lage von Stoffen, welche die Wärme schlecht leiten, in den weitaus meisten Fällen dient hierzu *Kieselgur*.

Der Dampf soll nun in der Dampfmaschine dazu dienen, einen Kolben in einem Zylinder hin und her zu schieben. Zu diesem Zwecke wird er mit Hilfe einer *Steuerung* abwechselnd nach der einen oder nach der anderen Seite des Kolbens geleitet. Die Steuerung besteht entweder aus einer Platte, welche mehrere Kanäle abwechselnd öffnet und schließt, dem sogenannten *Schieber*, oder aus einer Anzahl von Ventilen, welche abwechselnd geöffnet oder geschlossen werden.

In den Fig. 110a und 110b ist ein *Dampfzylinder* mit *Kolben* und *Schiebersteuerung* im Schnitt dargestellt. Der Schieber ist in diesem Falle ein kleiner kastenförmiger Körper und wird mittels einer Stange *S* auf und ab bewegt. In Fig. 110a steht der Schieber so, daß der durch das Rohr *D* herbeiströmende Dampf durch einen Kanal nach dem unteren Ende des Dampfzylinders strömt und den Kolben hochschiebt. In Fig. 110b steht der obere Teil des Dampfzylinders in Verbindung mit dem Dampfrohre *D*. Der Kolben wird heruntergedrückt, der unterhalb des Kolbens befindliche Dampf strömt durch den unteren Kanal zurück, kann

aber nicht nach *D* zurück, sondern entweicht durch das Ausströmröhr *a*. Dieses Spiel des Kolbens wiederholt sich nun fortwährend. Die jedesmalige Umstellung des Schiebers wird von der Maschine selbsttätig vorgenommen.

Man unterscheidet nun *Auspuffmaschinen* und *Kondensationsmaschinen*. Bei ersteren entweicht der Dampf in die freie Luft. Bei der Kondensationsmaschine wird der Dampf durch Röhre nach dem sogenannten *Kondensator* geleitet, einem großen Kasten, in dem viele

Fig. 110 a.

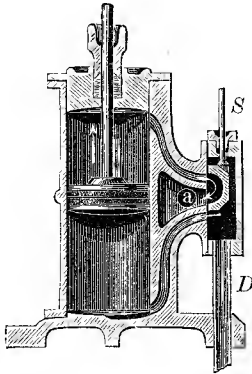
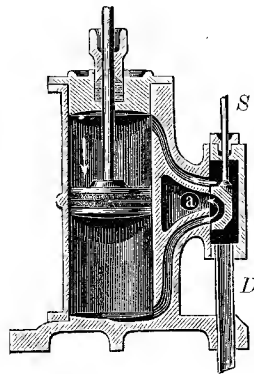


Fig. 110 b.



von kaltem Wasser umspülte Röhren liegen. Der Dampf tritt in die Röhren ein und kondensiert sich zu Wasser. Dadurch wird auf der einen Seite des Kolbens Luftleere hergestellt, so daß der Kolben auf dieser Seite nicht mehr den Widerstand des Luftdruckes zu überwinden hat. Würde die Maschine mit einem Dampfüberdruck von 10 Atmosphären oder 10 kg auf den Quadratcentimeter Kolbenfläche arbeiten, so wäre in diesem Falle der Arbeitsdruck 11 Atmosphären, während er bei der Auspuffmaschine eben nur 10 Atmosphären betragen würde. Die Maschine wird also mehr leisten, wenn sie mit Kondensation arbeitet. Dabei darf man aber nicht außer acht lassen, daß das im Kondensator niedergeschlagene Wasser durch eine Pumpe entfernt und immer Kühlwasser herbeigeschafft werden muß, hierzu ist ein Teil der gewonnenen Arbeit erforderlich, immerhin verbleibt aber ein erheblicher Gewinn an Arbeit.

Die hin und her gehende Bewegung des Kolbens ist nun aber für die Verwendung der Dampfmaschine als Kraftmaschine nur in wenigen Fällen geeignet. Es handelt sich darum, diese Bewegung in eine drehende Bewegung umzuwandeln. Dies geschieht bei der Dampfmaschine folgendermaßen:

Bei der in Fig. 111 dargestellten *Dampfmaschine mit Ventilsteuerung*, die der Länge nach durchgeschnitten gezeichnet ist, ist der Kolben *A* durch die *Kolbenstange B* mit dem *Kreuzkopf C* verbunden. In dem Kreuzkopf sitzt der *Kreuzkopfpfaffen D*, an welchem die *Treibstange E* angreift. Am anderen Ende greift die

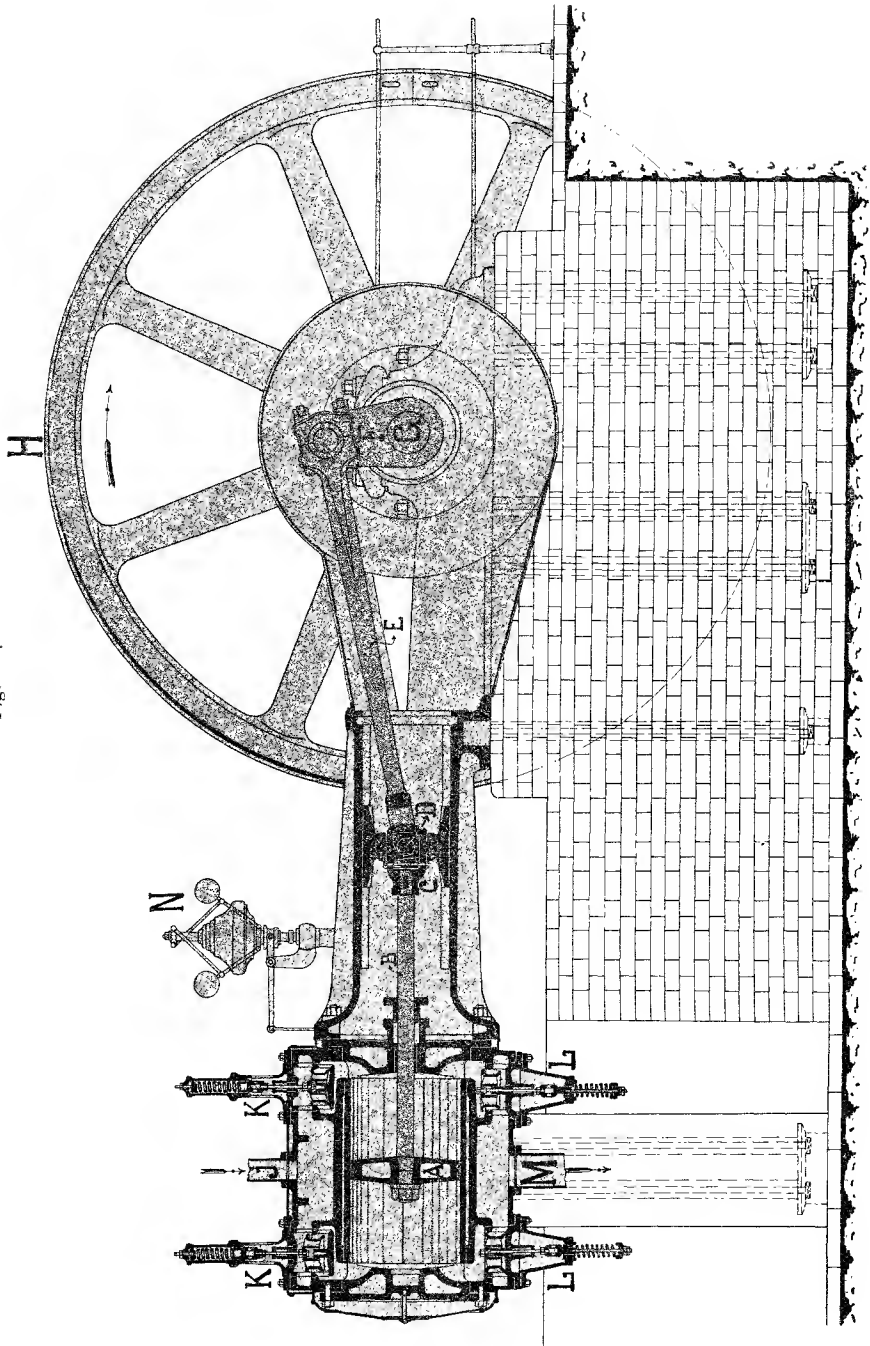


Fig.

Treibstange an der Kurbel *F* einer Welle *G* an. Die Welle trägt ein schweres Schwungrad *H*, von dem aus mittels Riemen oder Seil Arbeitsmaschinen u. dgl. angetrieben werden. Wenn der Dampf nun den Kolben samt Kolbenstange und Kreuzkopf hin und her schiebt, wird die Welle mit dem Schwungrad in drehende Bewegung gesetzt. Das schwere Schwungrad hat dabei den Zweck, die Kurbel über ihre wagerechten Stellungen, die „toten Punkte“, hinüberzubringen; ohne Schwungrad würde die Maschine einfach stehen bleiben. — Die Ventile arbeiten so, daß der durch das Rohr *J* herbeiströmende Dampf das eine der beiden Einlaßventile *K* geöffnet findet. Von den Auslaßventilen *L* ist gleichzeitig dasjenige, welches auf der anderen Seite des Kolbens liegt, geöffnet, so daß auf diesem Ende des Dampfzylinders der Dampf durch das Rohr *M* entweichen kann.

Die Menge des Dampfes, welche dem Zylinder bei jedem Hube zugeführt wird, wird von dem Regulator *N* eingestellt. An diesem Regulator hängen zwei Kugeln, welche bei der Drehung des Regulators das Bestreben haben, infolge der Zentrifugalkraft nach außen zu wandern, dabei heben sie sich in eine höhere Lage. Diese Verstellung der Kugeln wird durch Hebel und Stangen auf die Ventile übertragen. Je schneller die Maschine geht, umso höher steigen die Kugeln und umso weniger werden die Ventile geöffnet. Dadurch wird dem Dampf der Eintritt in die Maschine versperrt, sie wird wieder langsamer gehen, auf diese Weise stellt sich dann ein Beharrungszustand im Gange der Maschine heraus. Der Antrieb des Regulators und der Ventile erfolgt dabei von der Welle aus durch Zahnräder oder Riemen.

Für sehr große Krafterleistungen werden die Dampfmaschinen mit mehreren Dampfzylindern gebaut, deren Kolben entweder auf derselben Kolbenstange sitzen, oder die mit je einer besonderen Treibstange an einer Kurbel der Welle angreifen. Die Dampfzylinder werden dann entweder mit der gleichen Dampfspannung betrieben oder aber derart hintereinandergeschaltet, daß der Dampf, welcher in diesem Falle in dem ersten Dampfzylinder nur einen Teil seiner Spannung abgibt, zum zweiten und eventuell zu einem dritten Zylinder strömt, wo er dann seine übrige Spannkraft abgibt.

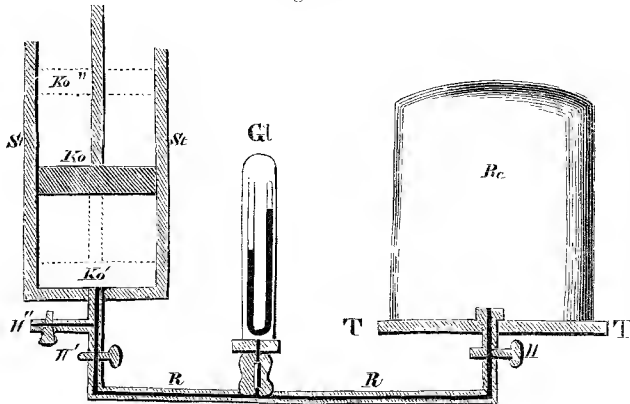
12. Luftpumpe.

Die von dem Magdeburger Bürgermeister *Otto von Guericke* 1650 erfundene Luftpumpe dient dazu, die in einem abgeschlossenen Raume vorhandene Luft auszupumpen oder besser gesagt, möglichst zu verdünnen. — Sie besteht (Fig. 112) im wesentlichen aus einem innen sehr gleichmäßig geschliffenen Zylinder *St*, welcher gewöhnlich der Stiefel genannt wird. Dieser steht durch ein Rohr *R* mit dem Teller *T*, einer aus geschliffenem Glase bestehenden, in der Mitte durchbohrten Glasplatte, in Verbindung. Auf den Teller ist aufgesetzt eine genau eben geschliffene Glasglocke *Rc*, welche gewöhnlich der Rezipient genannt wird. Dieser muß sich luft-

dicht auf den Teller aufsetzen lassen; da dies durch einen auch noch so guten Schliff niemals erreicht wird, so werden seine Ränder mit Talg eingefettet. — In dem Stiefel befindet sich ein sehr genau passender, auf und nieder beweglicher Kolben *Ko*. — Bei *H''*, *H'* und *H* befinden sich Hähne, welche den Zweck haben, abwechselnd einerseits die Verbindung des Instrumentes mit der äußeren Luft (*H''*), anderseits die Verbindung des Stiefels mit dem Rezipienten (*H'* und *H*) abzusperren oder zu vermitteln.

In den meisten Fällen wird es sich darum handeln, die Luft in dem Rezipienten zu v e r d ü n n e n. — Zu diesem Zwecke wird derselbe auf den Teller mit Hilfe von Talg luftdicht aufgesetzt, alsdann schließt man Hahn *H'*,

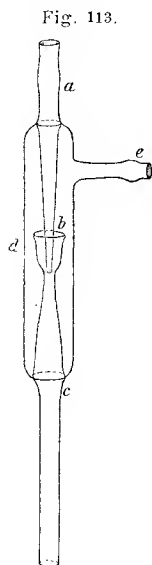
Fig. 112.



öffnet Hahn *H''* und drückt den Kolben in die mit *Ko'* bezeichnete Lage hinab. — Hierauf schließt man Hahn *H''*, öffnet Hahn *H'* und *H* und zieht den Kolben in die Höhe bis *Ko''*. Da nun die Verbindung mit der äußeren Luft unterbrochen ist, so würde in dem Stiefel ein luftleerer Raum entstehen. — Das läßt indessen die im Rezipienten vorhandene Luft vermöge ihrer Elastizität nicht zu, vielmehr dehnt sie sich aus und erfüllt den ganzen Raum bis unter den Kolben *Ko''*. Es ist nun klar, daß jetzt die in dem Apparate vorhandene Luft dünner sein muß als v o r h e r, denn dieselbe Luftmenge, welche vorher den Rezipienten und das Rohr bis zum Hahn *H'* erfüllt hatte, nimmt jetzt einen bedeutend größeren Raum ein. — Man schließt nun Hahn *H'*, öffnet Hahn *H''* und läßt die im Stiefel befindliche Luft nach außen entweichen, indem man den Kolben wieder nach unten in die Lage *Ko'* hinabdrückt. Hierauf wird Hahn *H''* geschlossen, Hahn *H'* geöffnet und der Kolben wird in die Höhe gezogen. Es erfolgt nun eine abermalige Verdünnung der Luft, denn das gleiche Luftquantum, welches vorher den Rezipienten und das Rohr bis zum Hahn *H'* erfüllt hatte, verbreitet sich jetzt bis unter den Kolben *Ko''*. — Setzt man in dieser Weise das Auspumpen der Luft fort, so gelingt es, eine erhebliche Verdünnung der Luft im Rezipienten hervorzubringen.

Apparate neuerer Konstruktion besitzen an Stelle der beiden Hähne H'' und H' einen einzigen sogenannten *Graßmannschen* Dreiwegehahn, dessen Bohrungen so eingerichtet sind, daß er in der einen Stellung den Stiefel mit dem Rezipienten in Verbindung setzt und die äußere Luft absperrt, in der anderen den Rezipienten vom Stiefel absperrt, den Stiefel aber mit der äußeren Luft in Verbindung setzt. — Außerdem besitzen viele Luftpumpen an Stelle eines Zylinders (d. h. Stiefel mit Kolben) deren zwei (doppeltwirkende). Dieselben sind dann so angeordnet, daß der eine Stiefel immer dann mit der äußeren Luft in Verbindung steht, während der andere mit dem Rezipienten verbunden ist und umgekehrt. Bei solchen Luftpumpen wird die Bewegung der Kolben in der Regel durch eine Kurbel oder ein Schwungrad bewerkstelligt. Um den Grad der erreichten Verdünnung beurteilen zu können, ist zwischen dem Stiefel und dem Rezipienten ein kleinerer Rezipient Gl dem Verbindungsrohr luftdicht eingefügt, welcher ein kleines Heberbarometer enthält. Aus dem Stande des Quecksilbers läßt sich dann ein Schluß auf die erreichte Verdünnung ziehen.

Vollkommene Luftleere läßt sich indes mit diesen Apparaten nicht erzielen, weil sich diese Pumpen nicht anders konstruieren lassen, als daß zwischen den Hähnen H'' und H' ein wenn auch kleiner leerer Raum bleibt — der sogenannte schädliche Raum —, der sich nach jeder Öffnung des Hahnes mit unverdünnter atmosphärischer Luft füllt.



Sehr sinnreich, aber kompliziert konstruiert ist die sogenannte französische Luftpumpe, welche nur einen Zylinder besitzt, aber trotzdem doppeltwirkend ist, weil bei ihr der Kolben in der Mitte des ganz geschlossenen Zylinders angebracht ist und sich von da aus nach den beiden Enden bewegt. Dieses Instrument hat an Stelle der Hähne Ventile. Doch läßt sich auch mit dieser eine vollkommene Luftleere nicht erzeugen, weil der schädliche Raum auch hier von Einfluß ist, außerdem die Ventile nur bis zu einem gewissen Grade der Luftverdünnung gehörig arbeiten.

Die von *Geissler* erfundene, seitdem wesentlich verbesserte Quecksilberluftpumpe ist das vollkommenste Instrument. Hier ist der Kolben durch eine Quecksilbersäule ersetzt und dadurch, daß man das Quecksilber bis durch den Dreiwegehahn durchtreten lassen kann, kommt es nicht zur Bildung eines schädlichen Raumes. Mit diesem Instrument gelingt es, einen Raum völlig luftleer zu pumpen.

Die Wasserstrahl Luftpumpe, ein sehr einfach und viel angewandter Apparat, beruht auf der Erscheinung, daß ein schnell strömender, dünner Wasserstrahl infolge der Reibung Luft mit sich reißt, wenn er in ein weiteres Rohr eintritt. Die Pumpe (Fig. 113) wird durch

einen druckfesten Schlauch bei *a* mit der Wasserleitung verbunden. Das Wasser tritt bei *b* aus einer engeren Öffnung in das weitere Abflußrohr *c* und reißt aus dem weiteren umschließenden Gefäß *d* die Luft mit sich. Durch das Ansatzrohr *e* wird die Pumpe mittels eines Schlauches mit den Apparaten verbunden, aus denen die Luft abgesogen werden soll.

Früher dienten die Luftpumpen vorzüglich dazu, das Vorhandensein von Luft und den von dieser ausgeübten Druck experimentell zu beweisen. — Die hauptsächlichsten zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche sind nachstehende:

1. Die Magdeburger Halbkugeln. Zwei genau aufeinander passende Halbkugeln, welche bei *H* (Fig. 114) einen luftdicht schließenden Hahn besitzen und deren jede mit einer Handhabe versehen ist, werden luftleer gepumpt. Der Druck, den die äußere Luft auf dieselben ausübt, ist nun so groß, daß sie sich nur mit großer Gewalt voneinander trennen lassen. *O. v. Guericke* benützte auf dem Reichstag zu Regensburg in Gegenwart des Kaisers Halbkugeln, die den Durchmesser einer Elle hatten; 16 Pferde waren nicht im stande, dieselben auseinander zu reißen.

Fig. 114.



2. Das Fallen von Körpern im luftleeren Räume findet für alle in der gleichen Zeit statt.

3. Das Erlöschen von Kerzen, Ersticken von Tieren.

4. Ein in Gang gebrachtes Läutewerk bringt keinen oder nur schwachen Schall hervor.

5. Das Zerspringen von Glasplatten durch den äußeren Luftdruck; das Hindurchpressen von Quecksilber durch Buchsbaumholz (Quecksilberregen).

6. Das Anschwellen und Platzen einer nur wenig Luft enthaltenden Blase unter dem Rezipienten.

7. Das Sieden von Flüssigkeiten bei niederer Temperatur im luftverdünnten Raum.

Neuerdings hat die Luftpumpe aber auch hervorragende praktische Anwendung gefunden. In den elektrischen Glühlampen wird ein in einer luftleeren Glasglocke vorhandener Kohlebügel zum Glühen gebracht. — Die Verwendung der Glühlampen ist erst dadurch ermöglicht worden, daß man mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe im stande ist, sie luftleer zu pumpen. Blicke in denselben Sauerstoff, so würde der Kohlenfaden bei der Glühtemperatur eben einfach zu Kohlensäure verbrennen. Ebenso ist die Herstellung der Röntgen-Röhren, welche gleichfalls fast luftleer sein müssen, lediglich durch die Quecksilberluftpumpe möglich. Ferner bedient man sich der Luftpumpen (besonders der Wasserstrahlpumpe) bei der Destillation unter vermindertem Druck und bei der Filtration mit Nutschen (s. S. 442).

13. Aggregatzustände.

Die Materie besteht aus Atomen. — Durch Vereinigung der Atome miteinander entstehen die Molekeln, in denen die Atome durch die chemische Verwandtschaft (Affinität) zusammengehalten werden. Die Molekeln ihrerseits besitzen gleichfalls noch anziehende Kräfte; sie vermögen sich kraft der ihnen innewohnenden Kohäsion zu größeren Gruppen zu vereinigen. Das Resultat dieser Vereinigung sind die irdischen Körper.

Bei der Vereinigung der Molekeln zu körperlichen Individuen ist jedoch nicht bloß die Kohäsion zu berücksichtigen, welche die Verbindung der Molekeln bewirkt, vielmehr wirkt dieser Kraft eine andere geradezu entgegen, die Expansivkraft, welche höchst wahrscheinlich mit der Wärme-im engsten Zusammenhange steht. Als das Resultat dieser einander entgegen arbeitenden Kräfte sehen wir, je nachdem die eine oder die andere vorwaltet, daß Körper der nämlichen chemischen Zusammensetzung in verschiedenen Zuständen vorkommen können, welche wir Aggregatzustände nennen. — Wir unterscheiden drei Aggregatzustände, den festen, flüssigen und gasförmigen.

Im festen Zustande ist ein Körper, dessen Teilchen sich nur durch Anwendung einer größeren Kraft voneinander trennen lassen, der demnach ein selbständiges Volumen und eine selbständige Gestalt besitzt.

Flüssig ist ein Körper, dessen Teilchen untereinander zwar einen gewissen Zusammenhang haben, sich aber durch Anwendung sehr geringer Kraft verschieben lassen. — Flüssige Körper haben zwar selbständiges Volumen, aber keine selbständige Gestalt. — Vielmehr nimmt eine Flüssigkeit stets die Gestalt desjenigen Behälters an, in dem sie sich gerade befindet.

Gasförmig ist ein Körper, dessen Teilchen sämtlich das Bestreben haben, sich auszubreiten; daher sind seine Teilchen sehr leicht zu verschieben. Sie haben aber keinen Zusammenhang untereinander, sondern breiten sich in jedem Raume aus, so daß gasförmige Körper weder ein bestimmtes Volumen, noch eine selbständige Gestalt besitzen. Im luftförmigen Zustande ist die Kohäsion der Molekeln = Null, es überwiegt die molekulare Abstoßung.

Die meisten der uns bekannten Körper kommen in allen drei genannten Zuständen vor; ja theoretisch müssen wir annehmen, daß alle Körper in drei Aggregatzuständen vorkommen können, obgleich das für viele Körper erst noch zu beweisen ist.

Änderung des Aggregatzustandes. Der Zustand, in welchem ein Körper sich befindet, ist abhängig von der Temperatur, welche er besitzt. Doch verhalten sich in Bezug auf diese die verschiedenen Körper nach der Art ihrer chemischen Natur sehr verschieden. Die meisten sind schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, andere bedürfen zum Festwerden einer erheblichen Temperaturniedrigung (Quecksilber — 40°), ebenso ist die Temperaturerhöhung, welche verschiedene feste Körper bedürfen, um in den flüssigen oder gasförmigen Zustand übergeführt zu werden, eine sehr verschiedene.

Der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, das Schmelzen eines Körpers, beruht darauf, daß durch die zugefügte Wärme die Kohäsion der einzelnen Molekeln überwunden wird. Von den bekannten festen Körpern können sehr viele in flüssigen Zustand gebracht werden, z. B. die meisten Metalle. Nicht

geschmolzen werden können solche Körper, welche beim Erhitzen eine chemische Zersetzung erleiden, z. B. einige Kohlenhydrate (Stärke, Cellulose) u. a.

Die Temperatur, bei welcher ein fester Körper in den flüssigen Zustand übergeht, nennt man seinen *Schmelzpunkt*. Derselbe ist für die meisten Körper ein ganz bestimmter und häufig identisch mit dem Erstarrungspunkt, d. h. mit der Temperatur, bei welcher ein flüssiger Körper wieder fest wird. Bei vielen Körpern ist der Übergang vom festen Zustande in den flüssigen ein plötzlicher, z. B. bei Eis, bei manchen Körpern ist dieser Übergang ein allmählicher. Sie geraten vor dem Schmelzen in einen Zustand der Erweichung. Das ist z. B. der Fall bei den Fett- und Wachsarten. Das gleiche findet aber auch statt bei einigen Metallen, z. B. Eisen, Platin, und ist für deren Bearbeitung von der größten Bedeutung. Das Schweißen des Eisens z. B. beruht darauf, daß zwei rotglühende erweichte Eisenstücke durch Hämmern zu einem einzigen sozusagen zusammengeknüpft werden können. — Auffallend ist, daß einige Metallegierungen einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt zeigen, als der Schmelzpunkt der einzelnen in ihnen enthaltenen Metalle. So schmilzt das *Rosesche Metall* (aus Wismut, Blei und Zinn) bei 94° , das *Woodsche Metall* (aus Wismut, Cadmium, Blei und Zinn) schon bei 65° .

In vielen Fällen gelingt die Verflüssigung durch Anwendung von Lösungsmitteln. — Wasser z. B. löst Kochsalz auf, indem die Molekeln des Wassers diejenigen des Kochsalzes auseinander drängen. — Bisweilen zeigen auch Mischungen von festen Körpern die Neigung, sich zu verflüssigen; so geben Kalium und Natrium eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, dem Quecksilber ähnliche Legierung, Chloralhydrat und Kampher vereinigen sich zu einer Flüssigkeit etc. — Da beim Verflüssigen Wärme verbraucht wird, so tritt in diesen Fällen oftmals eine sehr starke Abkühlung ein. Auf dieser Tatsache beruht die Wirkung der sogenannten *Kältemischungen*:

| | | Die Temperatur sinkt |
|---|-----------------------------------|----------------------|
| 1 T. Schnee mit 1 T. Kochsalz | von 0° bis -18° | |
| 1 „ „ „ 1 „ krist. Calciumchlorid . . . „ | 0° „ -45° | |
| 1 „ „ „ 2 „ „ „ . . . „ | 0° „ -55° | |

Die Abkühlung wird dadurch hervorgebracht, daß bei dem Verflüssigen fester Körper Wärme verbraucht wird, welche der Umgebung entzogen wird.

Übergang in den gasförmigen Zustand. Das Verdampfen ist an eine bestimmte Temperatur nicht gebunden. Nicht bloß flüssige, sondern auch feste Körper können sich bei jeder Temperatur (Eis verdampft noch unter 0°) verflüchtigen. — Findet die Verdampfung allmählich und bei mittlerer Temperatur statt, so nennt man sie *Verdunstung*. — Durch Zufuhr von Wärme wird die Verdampfung beschleunigt, und wird im höchsten Stadium *Sieden* genannt. Fassen wir einmal die Verhältnisse beim Wasser ins Auge. Wenn wir Wasser erwärmen, so können wir dessen Temperatur bis auf 100° steigern. — Um dieses Wasser von 100° in Dampf von derselben Temperatur (100°) zu verwandeln, müssen wir noch eine erhebliche Wärmemenge zuführen (*Verdampfungswärme* genannt). Es scheint hier Wärme einfach zu verschwinden, und man nannte diese Verdampfungswärme früher latente Wärme. Um 1 g Wasser von 100° in Dampf von 100° zu verwandeln, wird so viel Wärme verbraucht, als erforderlich wäre, um 536 g Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen (536 Kalorien) (vgl. S. 641). Die latente Wärme des Wasserdampfes ist daher 536. — Das Verschwinden der Wärme ist demnach darauf zurückzuführen, daß dieselbe zur Leistung einer mechanischen Arbeit verbraucht wird, nämlich dazu, die einzelnen Molekeln des Wassers möglichst weit voneinander zu entfernen. Das Sieden findet statt, wenn die Spannung der entwickelten Dämpfe den Druck der äußeren Atmosphäre zu überwinden im stande ist. Aus diesem Grunde erfolgt das Sieden unter vermindertem Druck bei erheblich niedrigerer Temperatur (Vakuumapparate); umgekehrt aber kann das Sieden durch gesteigerten Druck erheblich verzögert werden (*Papinscher Topf*, Dampfkessel). Flüssigkeiten, deren Siedepunkt sehr niedrig liegt, z. B. Äther, Aldehyd, Schwefelkohlenstoff, flüssiges Ammoniak, flüssige schweflige Säure, flüssige Kohlensäure u. a., entziehen, wenn sie der freiwilligen Verdunstung überlassen werden, ihrer Umgebung die zum Verdampfen nötige Wärme und erzeugen dadurch Abkühlung. Hierauf beruht

das Kältegefühl, welches auf der Haut verdampfender Äther hervorbringt, ferner die Anwendung flüssigen Ammoniaks und flüssiger schwefliger Säure zur Eisfabrikation, die Benützung der flüssigen und festen Kohlensäure sowie der flüssigen Luft zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen.

Übergang aus dem gasförmigen in flüssigen Zustand. Wenn flüssige Körper durch Zufuhr von Wärme in gasförmigen Zustand übergehen, so wird man erwarten können, durch Abkühlung gasförmige Körper in flüssigen Zustand überzuführen. — Ein anderes Hilfsmittel zur Kondensation von Gasen ist gesteigerter Druck. Derselbe wirkt gewissermaßen mechanisch, indem er die entfernten Molekeln einander näher rücken läßt. — Schon früher hatte man durch hohen Druck eine Reihe von Gasen, z. B. schweflige Säure, Chlor, Ammoniak verdichten gelernt. Nicht gelungen war die Verdichtung einiger anderen Gase, z. B. des Wasserstoffes, Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlenoxydes u. a. Diese wurden daher früher zu den sogenannten permanenten, d. h. nicht verdichtbaren Gasen gerechnet. Seitdem jedoch erkannt worden war, daß die Kondensation der Gase nicht bloß an einen bestimmten Druck, sondern auch an eine bestimmte (kritische) niedrige Temperatur gebunden ist, hat man inzwischen gelernt, auch die sogenannten permanenten Gase zu verflüssigen. — Der Sauerstoff z. B. wurde bei -140° durch einen Druck von 525 Atmosphären verflüssigt. Erreicht man diese niedrige Temperatur nicht, so gelingt die Verflüssigung des Sauerstoffes auch durch viel stärkeren Druck nicht (vgl. auch S. 86, flüssige Luft). — Während beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand Wärme gebunden wird, wird beim Übergang eines gasförmigen Körpers in den flüssigen Zustand umgekehrt Wärme frei. Verwandeln wir 1 g Wasserdampf von 100° durch Abkühlung in Wasser von 100° , so wird so viel Wärme frei, als genügen würde, um 536 g Wasser von 0° auf $+1^{\circ}$ zu erwärmen. Es wird also hier genau dieselbe Wärmemenge wieder frei, welche erforderlich war, um Wasser von 100° in Dampf von 100° zu verwandeln.

Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand. Das Erstarren ist im allgemeinen unabhängig vom Druck, dagegen abhängig von der Temperatur. Das Erstarren eines Körpers findet in der Regel bei dem nämlichen Temperaturgrade statt, bei welchem der starre Körper schmilzt, das Wasser beispielsweise erstarrt bei 0° . Unter gewissen Bedingungen aber, nämlich wenn man jede Erschütterung vermeidet, kann man einen Körper bedeutend unter seine Erstarrungstemperatur abkühlen, ohne daß er fest wird. Die geringste Bewegung, namentlich aber eine Berührung mit einem festen Körper gleicher Art genügt dann, um die ganze Masse plötzlich erstarren zu lassen. — Das Erstarren ist in der Regel mit einer Volumenverkleinerung und stets mit Abgabe von Wärme verbunden. Wasser zeigt beim Erstarren eine Volumenvergrößerung, ebenso Wismut. — Kühlt man Wasser vorsichtig auf mehrere Grade unter Null ab und bringt dann ein Thermometer hinein, so zeigt dieses nach dem Erstarren des Wassers sofort die Temperatur 0° . — Auf Abgabe von Wärme ist auch der Umstand zurückzuführen, daß vom Kristallwasser befreite Salze, z. B. Ferr. sulfur. sicc. u. a. beim Zusammenbringen mit Wasser Erwärmung verursachen. Hierbei wird Wasser chemisch gebunden und gibt bei dem Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand seine latente Wärme ab.

14. Polarisation.

Polarisiertes Licht. Läßt man auf einen Spiegel S von schwarzem Glase (Fig. 115) unter einem Einfallswinkel von 55° einen Lichtstrahl AB auffallen, so wird derselbe in der Richtung BC reflektiert. Trifft er dann auf einen zweiten Glasspiegel S_1 , dessen Ebene der des ersten Spiegels parallel ist, so wird der auffallende Strahl, gleichfalls unter einem Winkel von 55° , nach D hin reflektiert. — Ist der Spiegel S einer erleuchteten Fläche, z. B. einer weißen Wolkenschicht, zugekehrt, so wird ein

von D nach S_1 sehender Beobachter diesen Spiegel erleuchtet sehen, weil die Reflexionsebenen beider Spiegel ABC und BCD zusammenfallen. — Dreht man jetzt, während der Spiegel S feststehen bleibt, den Spiegel S_1 um den Strahl BC als Achse so, daß der Einfallswinkel stets derselbe bleibt, so beginnt sich das Gesichtsfeld bei S_1 zu verfinstern und erscheint nach einer Drehung von 90° völlig dunkel, weil jetzt die Reflexionsebenen beider Spiegel aufeinander senkrecht stehen. — Bei weiterer Drehung hellt sich das Gesichtsfeld wieder auf und erreicht nach einer Umdrehung von 180° seine ursprüngliche Helligkeit. Nach einer Drehung von 270° ist es wieder vollkommen dunkel.

Ein Lichtstrahl also, welcher von Glas unter einem Winkel von 55° reflektiert wird, zeigt von gewöhnlichem Lichte abweichende Eigenschaften, indem er bei der zweiten Reflexion in der Richtung der ersten Reflexionsebene ein anderes Verhalten zeigt, als in der auf dieser senkrecht stehenden Ebene. So verändertes Licht nennt man polarisiertes Licht, und der Winkel, unter welchem der Strahl reflektiert werden muß, um die genannten Eigenschaften zu zeigen, heißt der Polarisationswinkel. Derselbe beträgt für Glas 55° . Erfolgt die Reflexion unter einem anderen Winkel, so ist die Polarisation unvollständig, d. h. bei senkrecht aufeinanderstehenden Reflexionsebenen tritt wohl Verminderung der Helligkeit des Spiegels S_1 , nicht aber vollständige Verdunklung ein.

Die Verschiedenheit des polarisierten Lichtes von dem gewöhnlichen erklärt man sich durch Verschiedenheiten in den Schwingungen der einzelnen Lichtätherteilchen. Ein Lichtstrahl kommt nämlich nach unseren

Fig. 115.

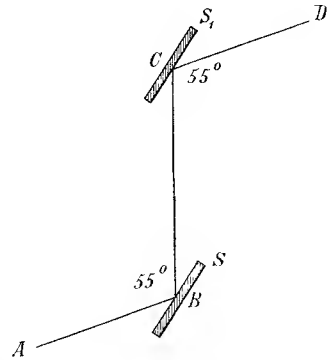


Fig. 116.



Fig. 117.



Vorstellungen dadurch zu stande, daß die Luftätherteilchen Schwingungen ausführen. Diese Schwingungen erfolgen alle senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles. Aber beim gewöhnlichen Licht, Sonnen- oder Lampenlicht, hat die Ebene, die man durch Schwingungs- und Fortpflanzungsrichtung legen kann, die Schwingungsebene, nicht immer die gleiche Lage gegen die Fortpflanzungsrichtung, vielmehr wechselt die Lage mit jeder

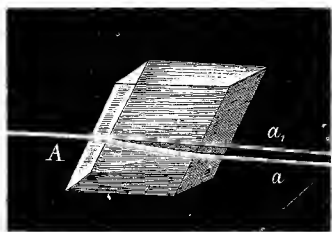
neuen Schwingung (Fig. 116, wo man sich die Fortpflanzungsrichtung senkrecht auf der Papierebene stehend zu denken hat). Im polarisierten Licht, man kann auch sagen im Licht mit geordneten Schwingungen, sind hingegen alle Lichtätherschwingungen gleichmäßig gerichtet, sie erfolgen in einer einzigen Ebene, die in jedem Fall des Auftretens von polarisiertem Licht eine ganz bestimmte Lage zur Fortpflanzungsrichtung des Strahls hat (Fig. 117, wo die Fortpflanzungsrichtung in der Ebene des Papiers liegt). Diese Lage wird, wenn nicht besondere Einwirkungen erfolgen (s. S. 661), auch beibehalten. Die Ebene, in der diese geordneten Schwingungen erfolgen, nennt man die *Polarisationsebene* des polarisierten Lichtes.

Erzeugung polarisierten Lichtes. Die Erzeugung polarisierten Lichtes durch Spiegelung, wie oben beschrieben, würde aus verschiedenen Gründen für unsere Zwecke nicht genügen; man benützt hierfür vielmehr eine allgemeine Eigenschaft kristallisierter Körper, die Eigenschaft der *Doppelbrechung*.

Alle durchsichtigen Kristalle haben, sofern sie nicht dem regulären System angehören, die wichtige Eigenschaft, einen in ihr Inneres eindringenden Lichtstrahl doppelt zu brechen, d. h. in zwei Strahlen, den *außerordentlichen* und den *ordentlichen* zu zerlegen.

Diese Erscheinung beobachtet man am besten am *Kalkspat* in nachfolgender Weise: Man läßt auf einen klaren Kalkspatkristall, welchen man

Fig. 118.



in einem verdunkelten Zimmer aufstellt, durch eine kleine Öffnung im Fensterladen mittels eines Heliostatenspiegels einen Sonnenstrahl auffallen und bläst vor und hinter den Kristall Tabaksdampf. Da der Kristall im Innern nie ganz klar ist, so kann man den Gang des Lichtstrahles innerhalb und außerhalb des Kristalles genau beobachten und sieht nun die durch Fig. 118 veranschaulichte Erscheinung.

— Der Strahl *A* zerlegt sich im Innern des Kristalles in den stärker gebrochenen *ordentlichen* Strahl *a* und den schwächer gebrochenen *außerordentlichen* *a₁*. Untersucht man nun die austretenden Strahlen *a* und *a₁* genauer, so findet sich, daß beide polarisiert sind, und zwar stehen ihre Polarisationsebenen senkrecht aufeinander.

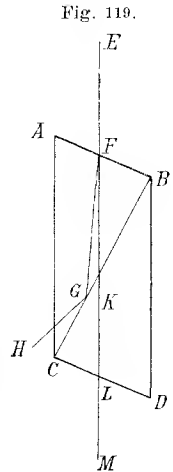
Die Anwesenheit beider polarisierter Lichtstrahlen würde nun stören, und einer von ihnen muß entfernt werden. Dieses Problem hat *Nicol* gelöst.

Nicolsches Prisma. — Nicol schnitt einen Kalkspatkristall *ABCD* in der Richtung *BC* durch und kittete beide Schnittflächen mit Kanadabalsam wieder zusammen (Fig. 119). Die Richtung der Schnittfläche hatte er so gewählt, daß der ordentliche Strahl *FG* durch Reflexion

an der Kanadabalsamschicht vollständig nach GH abgelenkt und so beseitigt wird, während der außerordentliche Strahl FKL fast ungebrochen nach LM hindurchgeht. Diese sinnreiche Einrichtung wurde ihrem Erfinder zu Ehren „Nicol'sches Prisma“ genannt.

Ein solches Prisma ist daher ein bequemes Mittel, polarisiertes Licht zu erzeugen.

Zwei derartige Nicol'sche Prismen hintereinander aufgestellt, geben nun sehr merkwürdige Erscheinungen, wenn man durch diese Kombination nach einer Lichtquelle hinsieht. Haben die Kristallflächen der beiden Prismen analoge Lage gegeneinander, stehen also, wie man dies nennt, die Prismen einander parallel, so geht das Licht der Lichtquelle in seiner vollen Stärke durch: das Gesichtsfeld ist hell. Dreht man aber das zunächst dem Auge liegende Prisma langsam um seine eigene Längsachse, so wird das durchgehende Licht allmählich schwächer, um endlich, wenn das Prisma gerade um 90° gedreht ist, ganz zu verschwinden: das Gesichtsfeld ist dunkel. In dieser letzten Stellung, die also von der ersten um 90° abweicht, nennt man die Prismen gekreuzt. Bei weiterem Drehen des vorderen Prismas erfolgt wieder Aufhellung, die ihr Maximum bei 180° Drehung erreicht; eine Drehung um 270° endlich liefert von neuem eine „gekreuzte“ Stellung und damit wieder ein Maximum der Dunkelheit.



Drehung der Polarisationsebene des Lichts. Bringt man zwischen zwei derart „gekreuzt“ stehende Nicol'sche Prismen gewisse Substanzen, wie eine Bergkristallplatte oder eine Schicht Terpentinöl, so wird hierdurch das vorher ganz dunkle Gesichtsfeld aufgehellt. Man kann aber die frühere Dunkelheit wieder hervorrufen, wenn man jetzt den vorderen Nicol um einen gewissen Betrag, je nach den Umständen nach rechts oder links, herumdreht.

Diese Erscheinung erklärt sich folgendermaßen. Das aus dem ersten Nicol in die zwischengeschaltete Substanz eintretende Licht ist polarisiert und seine Polarisationsebene hat eine ganz bestimmte Lage. Beim Durchgang des Lichts durch die Substanz wird diese Ebene um einen bestimmten, von der Natur der Substanz abhängenden Betrag aus ihrer Lage herausgedreht. Es bedarf daher einer gleichgroßen Winkeldrehung des vorderen Nicols, um ihm wieder die frühere „gekreuzte“ Stellung gegen die neu entstandene Lage der Polarisationsebene zu verleihen.

Substanzen, die die beschriebene Erscheinung hervorrufen, nennt man „drehende“ oder auch „optisch aktive“ Körper. Je nachdem nach dem Durchgang des Lichts durch den drehenden Körper die Drehung des vorderen Nicols nach rechts oder links zu erfolgen hatte, bezeichnet man

den Körper als „rechtsdrehend“ oder „linksdrehend“. Manche optisch aktive Substanzen drehen das Licht in festem Zustande, so Quarz, Gips, Zinnober, andere wieder, und zwar ist dies die weit überwiegende Mehrheit, drehen nur in flüssigem oder gelöstem Zustande, so viele ätherische Öle, Zuckerarten, Alkaloide, Weinsäure und ihre Salze u. s. f. Lediglich die an und für sich flüssigen oder nach eingetretener Auflösung drehenden Körper kommen in der Chemie in Betracht.

Polarisationsapparate. Für jeden drehenden Körper ist die Art und die Intensität der von ihm hervorgerufenen Drehung charakteristisch. Es ergibt sich hieraus, daß man durch Messung der Drehung solcher Körper dieselben nach Art und Quantität bestimmen kann. Zu solchen Messungen bedarf es eines „Polarisationsapparates“.

Die oben benützte Kombination zweier *Nicolseher* Prismen stellt einen Polarisationsapparat einfachster Form dar. In der Tat enthält der Polarisationsapparat ursprünglicherer Konstruktion, der *Mitscherlichsche* (Fig. 120), im wesentlichen nur diese optischen Teile. Das in der Hülse *a* befindliche, der Lichtquelle zuzuwendende *Nicolse* Prisma, wird, weil es das polarisierte Licht liefert, *Polarisator* genannt; das in der Hülse *b* befestigte, das zur Messung der Drehung der Polarisationsebene dient, heißt *Analysator*. Mittels der Handhabe *c* kann der Analysator in seiner Hülse um seine Längs-

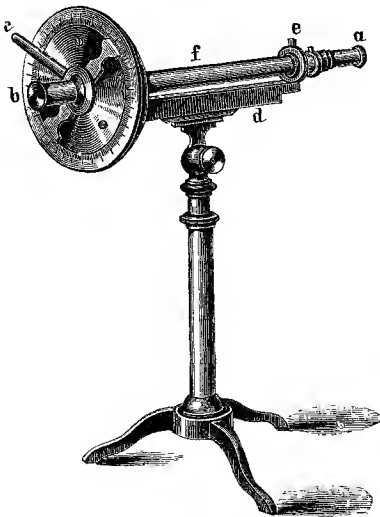
achse gedreht werden und seine jedesmalige Stellung ist an zwei, auf einer in Grade geteilten feststehenden Kreisscheibe gleitenden Nonien genau ablesbar. Zwischen Polarisator und Analysator kann in einer Röhre *f* von bestimmter Länge die Lösung der drehenden Substanz eingeschaltet werden.

Die Handhabung des Apparates erfolgt so, daß man, zunächst ohne Substanzrohr, den Apparat auf eine geeignete Lampe richtet, und dann unter Drehen an *c* die Stellung des Analysators *b* aufsucht, bei der im Gesichtsfeld das Maximum der Dunkelheit eintritt. Dieser an der Kreisscheibe abzulesende Punkt ist der Nullpunkt. Schaltet man dann die Röhre *f* mit der Substanz ein, so erfolgt Aufhellung

des Gesichtsfeldes. Man dreht dann wieder an *c*, bis das Maximum der Dunkelheit von neuem erreicht ist, und liest ab. Die Differenz beider Kreisablesungen gibt die Anzahl Grade, um die die eingeschaltete Substanz die Ebene des polarisierten Lichtes gedreht hat.

Halbschattenapparate. Da die genaue Einstellung des

Fig. 120.



Apparates auf den Nullpunkt, also auf größte Dunkelheit, verhältnismäßig schwierig ausführbar ist, hat man auf mannigfache Art gesucht, diese Operation zu erleichtern und damit den Polarisationsapparat zu vervollkommen. Am besten gelang dies durch Benützung des Prinzips des sogenannten „Halbschattens“, und in der Tat werden von den zahlreichen, hier nicht zu beschreibenden Formen der vervollkommenen Polarisationsapparate in neuester Zeit fast ausschließlich Halbschattenapparate benützt.

Bringt man bei einem *Mitscherlichschen* Polarisationsapparat in dem Analysatorteil noch eine Quarzplatte von bestimmter Dicke an — nach ihrem Erfinder *Laurentsche* Platte genannt — (Fig. 120 bei e), und zwar so, daß die eine Hälfte des Gesichtsfeldes von der Platte bedeckt ist, die andere Hälfte des Gesichtsfeldes aber frei bleibt, so entsteht dadurch ein Halbschattenapparat. Stehen bei dieser Anordnung die Nicols gekreuzt, also auf dem Nullpunkt, so erhält man infolge einer optischen Wirkung der *Laurentschen* Platte nicht mehr ein vollständig dunkles Gesichtsfeld, sondern ein nur mäßig verdunkeltes, ein „beschattetes“, und zwar ist diese Beschattung in beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleichmäßig stark. Gerät der Analysator aber durch eine ganz geringfügige Drehung nach rechts oder links aus dieser Stellung heraus, so treten in beiden Gesichtsfeldhälften sofort sehr starke Kontrastwirkungen hervor, die eine Gesichtsfeldhälfte wird ganz dunkel, die andere hell, oder umgekehrt. Hierdurch läßt sich die Einstellung auf die Mittellage, die gleichmäßige Beschattung, sehr leicht und genau, ohne und mit Einschaltung drehender Substanz, ausführen. — Halbschattenapparate werden auch in anderer, noch vollkommenerer Anordnung gebaut; der beschriebene, den man als „Halbschatten-Mitscherlich“ oder als „Laurentscher Apparat“ bezeichnet, genügt aber für die meisten Zwecke. Denn mit ihm lassen sich Drehungswinkel bequem bis auf $0,1^\circ$ messen, unter Umständen, je nach der Ausführung des Apparates, mit noch größerer Genauigkeit.

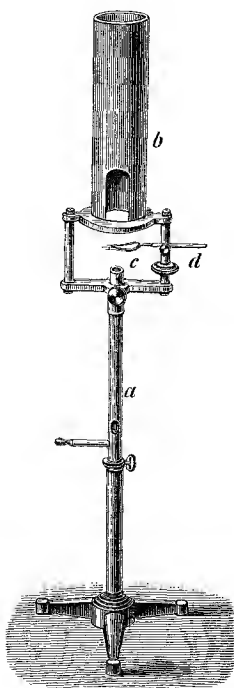
Spezifisches Drehungsvermögen. Der an einer Lösung einer drehenden Substanz ermittelte Ablenkungswinkel ist nicht von vornherein eine konstante Größe; sein Wert wird vielmehr von mancherlei Umständen beeinflusst.

Zunächst wechselt, steigt oder fällt er für eine und dieselbe Lösung mit der Art des zur Beleuchtung verwendeten Lichtes. Gewöhnliches Lampenlicht, das ein Gemenge der verschiedensten Lichtarten ist, kann daher zu Drehungsmessungen nicht verwendet werden; für diese kommt nur einheitliches, „homogenes“ Licht, d. h. Licht von einer einzigen Wellenlänge, in Betracht. Am bequemsten erhält man ein solches einheitliches Licht in dem gelben Natriumlicht, das man durch Verdampfen von verknistertem festem Chlornatrium in einer nicht leuchtenden Bunsenflamme erzeugt (Fig. 121). Auf solches Natriumlicht von der Wellenlänge der *Fraunhofer*-schen Spektrallinie *D* ist daher auch die Dicke der *Laurentschen* Platte be-

messen, und ein Laurentscher Halbschattenapparat kann demnach nur mit Natriumlicht benützt werden.

Der Ablenkungswinkel ist weiter seiner Größe nach direkt proportional der Dicke der eingeschalteten Flüssigkeitsschicht, er wechselt also mit der Röhrenlänge. Man ist übereingekommen, ihn stets auf eine einheitliche Röhrenlänge von 1 dm = 100 mm umzurechnen.

Fig. 121.



Endlich hängt der Drehungswinkel einer Lösung natürlich von der Stärke der Lösung ab, d. h. von ihrem Gehalt an aktiver Substanz. Um verschiedene aktive Stoffe miteinander vergleichen zu können, bezieht man daher, gleichfalls nach Übereinkunft, den Drehungswinkel stets auf eine und dieselbe Einheitskonzentration. Ist beispielsweise an einer Lösung bekannten Gehalts, die also c g aktiver Substanz in 100 cem Lösung enthält, ein bestimmter Drehungswinkel α gefunden worden, so rechnet man aus diesen Daten stets aus, wie groß dieser Winkel hätte ausfallen müssen, wenn nicht c g Substanz in 100 cem gelöst gewesen wären, sondern 1 g Substanz in 1 cem.

Den auf diese Einheitsnormen reduzierten Drehungswinkel nennt man das „spezifische Drehungsvermögen“ der betreffenden Substanz und bezeichnet dies, zum Unterschied von dem direkt an der Lösung ermittelten Drehungswinkel α , mit $[\alpha]$. Man erhält es aus folgender Berechnungsformel:

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c} \dots \dots \dots (1)$$

wo l die Länge der angewendeten Röhre in Dezimetern gemessen, c die Anzahl der in 100 cem Lösung enthaltenen Gramme Substanz, α den im Apparat direkt bestimmten Drehungswinkel in Kreisgraden ausdrückt.

Beispiel. Eine Rohrzuckerlösung, die in 100 cem genau 10,08 g Rohrzucker enthielt, lieferte, in einem Rohre von 200 mm Länge untersucht, einen Ablenkungswinkel α von $13,41^\circ$ nach rechts, also $+ 13,41^\circ$.

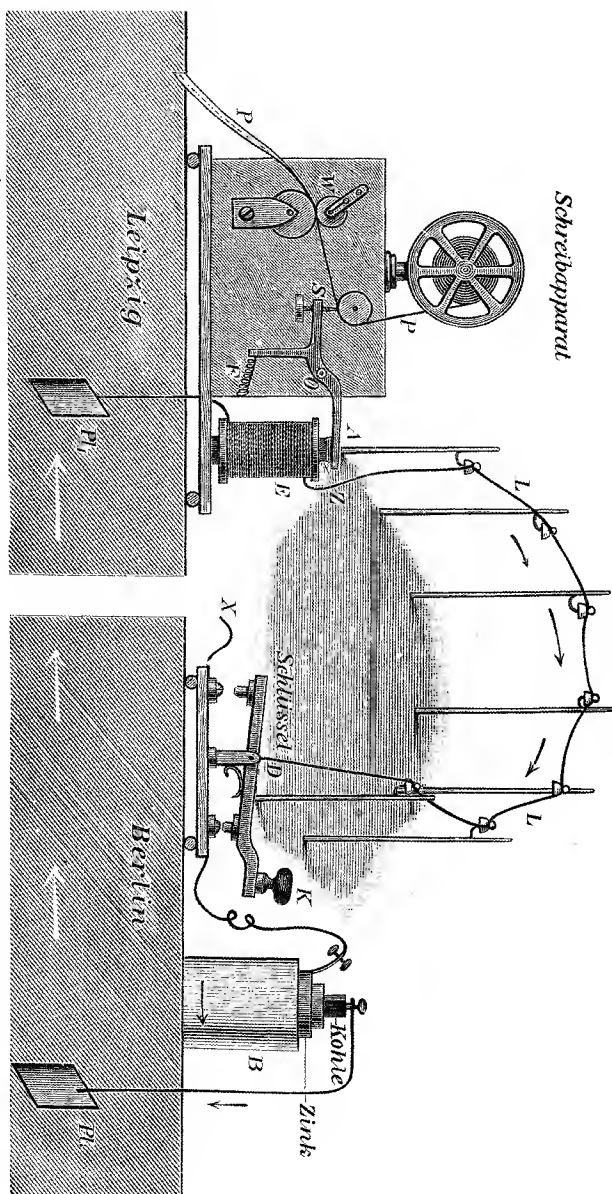
Die „spezifische Drehung“ des Rohrzuckers beträgt demnach für Natriumlicht

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c} = \frac{100 \cdot 13,41}{2 \cdot 10,08} = 66,52.$$

Ermittlung des Gehaltes einer drehenden Flüssigkeit. Die nach dem vorhergehenden bestimmte „spezifische Drehung“ eines Körpers ist eine diesem eigentümliche und ihn charakterisierende Naturkonstante. Kennt man die spezifische Drehung einer Substanz ein für allemal, so erfährt man mit Hilfe dieses Zahlenwertes bei Lö-

Verständigung zwischen der Sternwarte und dem physikalischen Kabinett zu Göttingen herstellten.

Der der elektrischen Telegraphie zu Grunde liegende Gedanke ist die



praktische Verwertung der auf S. 628 angegebenen Tatsache, daß gewöhnliches „Eisen“ so lange zu einem Magneten wird, wie es von einem elektrischen Strome umkreist wird“.

Hat man also eine Leitung zwischen Leipzig und Berlin, so können sich beide Orte untereinander verständigen, wenn 1. durch diese Leitung ein elektrischer Strom kreist, 2. dieser Strom z. B. in Leipzig ein Stück gewöhnliches Eisen umkreist, 3. in Berlin z. B. die Möglichkeit gegeben ist, den Strom in der Leitung beliebig zu unterbrechen.

Nur solange der Strom in der Leitung kreist, wird das Eisen in Leipzig magnetisch; unterbricht Berlin die Zuführung von Strom, so wird das Eisen in Leipzig wieder unmagnetisch. —

Mit diesen Vorkenntnissen ausgerüstet, ist es nicht schwer, die Einrichtung eines Telegraphenapparates zu verstehen. In Fig. 122 ist die telegraphische Verständigung zwischen Berlin und Leipzig veranschaulicht, und zwar gibt Station Berlin soeben ein Telegramm nach Leipzig auf.

Der elektrische Strom wird durch das in Berlin aufgestellte Zinkkohlelement *B* erzeugt. Er geht in der Richtung der Pfeile vom Zink zur Kohle, sodann infolge der Erdleitung von der in den Erdboden versenkten Metallplatte *Pl* zu der gleichfalls in die Erde versenkten Metallplatte *Pl*₁ nach Leipzig. Hier durchfließt er die aus isoliertem Leitungsdrahte gebildete Rolle *E*, geht von dieser durch die Luftleitung (Leipzig-Berlin) *L*, alsdann durch den Schlüssel *D* wieder nach dem in Berlin aufgestellten Element zurück.

In Leipzig befindet sich im Innern der aus isoliertem Leitungsdraht gebildeten Rolle *E* ein weicher Eisenkern *Z*. — Solange in Berlin der Knopf *K* des Schlüssels *D* herabgedrückt ist, kreist der elektrische Strom in der vorhin angegebenen Richtung und der Eisenkern *Z* in Leipzig wird magnetisch (ein Elektromagnet). Wird dagegen der Knopf *K* in Berlin gehoben, so ist die Stromleitung unterbrochen, und der Eisenkern *Z* in Leipzig wird wieder unmagnetisch.

Es gelingt mithin durch Herabdrücken oder Heben des Knopfes *K* in Berlin den Eisenkern *Z* in Leipzig nach Belieben (und für beliebige Zeit) in einen (Elektro-)Magneten, bezw. in gewöhnliches unmagnetisches Eisen zu verwandeln.

Die so geschaffenen Änderungen in dem Zustande des Eisenkernes *Z* werden nun in verschiedenen Apparaten in verschiedener Weise zur Hervorbringung von Schriftzeichen benützt.

Fig. 122 stellt einen Morseapparat dar. Oberhalb des Eisenkernes *Z* befindet sich ein in *O* beweglicher eiserner Anker *A*. — Wenn der Apparat in Ruhe ist, so wird der Anker *A* durch die Feder *F* nach oben gezogen, während der den Schreibstift *S* enthaltende Arm nach unten gezogen wird.

Drückt jedoch Station Berlin den Knopf *K* nieder, so kreist in der Leitung der Strom, der Eisenkern *Z* wird magnetisch und zieht nun den Anker *A* nach unten. Dadurch geht der Schreibstift *S* in die Höhe und drückt gegen den Papierstreifen *P*, welcher von dem Schreibapparat durch die Rollen *W* abgewickelt wird. Dauert der Druck des Stiftes *S* gegen den Papierstreifen *P* nur eine kurze Zeit, so entsteht ein Punkt, dauert er

längere Zeit, so entsteht, da der Papierstreifen durch ein Uhrwerk an dem Stifte vorbeigeführt wird, ein Strich. Sobald Berlin durch Emporheben des Knopfes *K* den Strom unterbricht, wird *Z* unmagnetisch und die Feder *F* zieht wieder den Schreibstift nach unten, den Anker *A* nach oben. Der Papierstreifen bleibt jetzt unbeschrieben. Station Berlin hat es in der Hand, auf dem Papierstreifen in Leipzig Punkte oder Striche hervorzubringen, je nachdem sie den Knopf *K* kürzere oder längere Zeit herabdrückt.

Aus den so hervorgebrachten Punkten und Strichen setzt sich das Morsealphabet zusammen.

| | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <i>a</i> . — | <i>c</i> — — — — | <i>e</i> . | <i>g</i> — — . |
| <i>b</i> — — — — | <i>d</i> . . | <i>f</i> | <i>h</i> |
| <i>i</i> . . | <i>k</i> — — . — | <i>l</i> . — — . | <i>m</i> — — — |
| <i>n</i> — . | <i>o</i> — — — — | <i>p</i> . — — . | <i>q</i> — — . — |
| <i>r</i> . . . | <i>s</i> . . . | <i>t</i> — . | <i>u</i> . . . |
| <i>v</i> . . . — | <i>w</i> . . | <i>x</i> — . . . | <i>y</i> . — — — |
| | <i>z</i> — — — — | | |

Bei dem Typendruckapparat von *Hughes* setzt der Elektromagnet ein Typenrad in Bewegung, welches gewöhnliche Schriftzeichen auf den Papierstreifen aufdruckt. Die Vorrichtung auf der Aufgabestation, welche dem Schlüssel *D* entspricht, hat die Form einer Klaviatur.

Telegraphie ohne Draht.

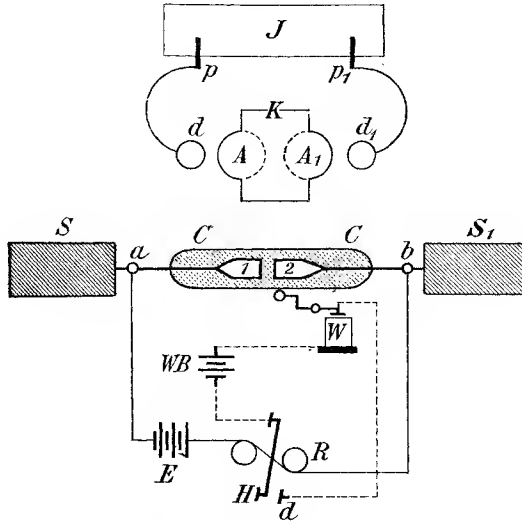
Auf S. 632 ist angegeben worden, daß die Elektrizität im R a u m e sich in Form von Wellen (*Hertz*sche Elektrizitätswellen) fortpflanzt, welche sich ebenso wie die Lichtwellen geradlinig verbreiten; d. h., läßt man an irgend einem Punkte im Raume einen elektrischen Funken überspringen, so breiten sich von diesem Punkte elektrische Wellen aus, die sich in gleicher Weise geradlinig fortpflanzen wie die Lichtwellen. Auf dem Umstande, daß man in der Lage ist, die elektrischen Wellen, die von Station *A* ausgehen, auf Station *B* aufzufangen und nachzuweisen, beruht die T e l e g r a p h i e o h n e D r a h t.

Die Fig. 123 stellt in ihrem oberen Teile die G e b e s t a t i o n, in ihrem unteren Teile die E m p f a n g s s t a t i o n dar. Beide kann man sich kilometerweit voneinander entfernt denken. In der Gebestation ist *J* ein kräftiger Induktionsapparat, welcher durch einen Akkumulator gespeist wird. Die Pole des Induktionsapparates *p* und *p*₁ stehen mit zwei kleinen hohlen Metallkugeln *d* und *d*₁ in Verbindung. Zwischen diesen stehen, mit den benachbarten Hälften in einen mit flüssigem Paraffin gefüllten Kasten *K*, welcher vorn ein Fensterchen hat, eingebaut, zwei größere hohle Metallkugeln *A* und *A*₁. Wird der Induktionsapparat in Tätigkeit gesetzt, so springen zwischen den beiden großen Kugeln Funken über. Die von diesen Funken ausgehenden Wellen pflanzen sich im Weltäther fort und gelangen zur Empfangsstation. Der ganze Gebeapparat heißt R i g h i - S e n d e r.

In der Empfangsstation ist das wichtigste Organ der K o h ä r e r (Koherer) *C*. Dies ist ein kleines Glasröhrchen (etwa dreimal so groß wie in der Zeichnung). In das Glasröhrchen führen die zwei Pole 1 und 2. Der Raum zwischen den beiden Polen ist mit feinem Metallpulver (Nickelfeile) gefüllt. (*S* und *S*₁ sind Metallscheiben, welche die Empfindlichkeit des Kohärrers zu regulieren bestimmt sind.)

Dieser Kohärer befindet sich in einem Stromkreis, welcher gebildet ist aus dem Element E und dem Relais R , d. h. einem Elektromagneten mit seinem Anker H . Solange elektrische Wellen den Kohärer nicht treffen, bietet das lose Metallpulver einen so großen Widerstand, daß der Stromkreis unterbrochen ist. — Treffen den Kohärer jedoch elektrische Wellen, so wird (wahrscheinlich weil die Nickelspäne magnetisch werden) der Widerstand sehr gering, und es kreist jetzt in dem Stromkreise ein elektrischer Strom. Nunmehr wird der Elektromagnet bei R magnetisch und zieht seinen Anker H nach d hin an. Dadurch wird ein zweiter sogenannter Lokalstromkreis (Relais) geschlossen, welcher von d nach H , der Lokalbatterie WB und über den Morseschreibapparat W wieder nach d zurückgeht und hier mit punktierter Linie gezeichnet ist.

Fig. 123.



(Nach Grätz, Kurzer Abriß der Elektrizität.)

Der Schreibapparat W ist schließlich auch nichts anderes als ein Elektromagnet. Wird auf der Gebestation ein Funken gegeben, so wird auf der Empfangsstation zunächst der äußere (mit soliden Linien gezeichnete) Stromkreis, dann der innere (mit punktierten Linien gezeichnete) Stromkreis geschlossen. Der Elektromagnet des Morseschreibapparates zieht seinen Anker an und dieser erzeugt auf einem an ihm vorbeigeführten Papierstreifen Zeichen.

Ist aber der Kohärer durch das Auftreffen von elektrischen Wellen einmal leitend (magnetisch) geworden, so kehrt er von selbst nicht mehr in den nichtleitenden Zustand zurück. Wird er dagegen leise erschüttert, so geraten die vorher magnetisch gerichteten (s. S. 635) Metallteilchen wieder durcheinander, der Kohärer kommt wieder auf seinen früheren hohen Widerstand zurück, und der Strom wird wiederum unterbrochen.

Es ist nun das Verdienst *Marconis*, diese Erschütterung des Kohärrers zu einer selbsttätigen gemacht zu haben. An dem Anker des Elektromagneten im Morseschreibapparat ist nämlich ein kleiner Klöppel angebracht, welcher beim Anziehen des Ankers sanft gegen den Kohärer schlägt. Dadurch wird der nichtleitende Zustand wieder hergestellt, und der Apparat ist zum Empfang einer neuen elektrischen Welle vorbereitet.

So kann man von Station A nach Station B mittels eines gewöhnlichen Morseschlüssels Zeichen geben. Ein kurzes Überspringen eines Funkens läßt in B einen Punkt, eine längere Hintereinanderfolge von Funken einen Strich entstehen.

Zweckmäßig ist es, wenn die elektrischen Funken von möglichster Höhe ausgehen werden, ebenso wenn sich der Empfangsapparat in möglichster Höhe befindet, damit die elektrischen Wellen möglichst wenig Widerstand finden. Bis jetzt ist es gelungen, sich auf Entfernungen bis zu etwa 2500 km zu verständigen.

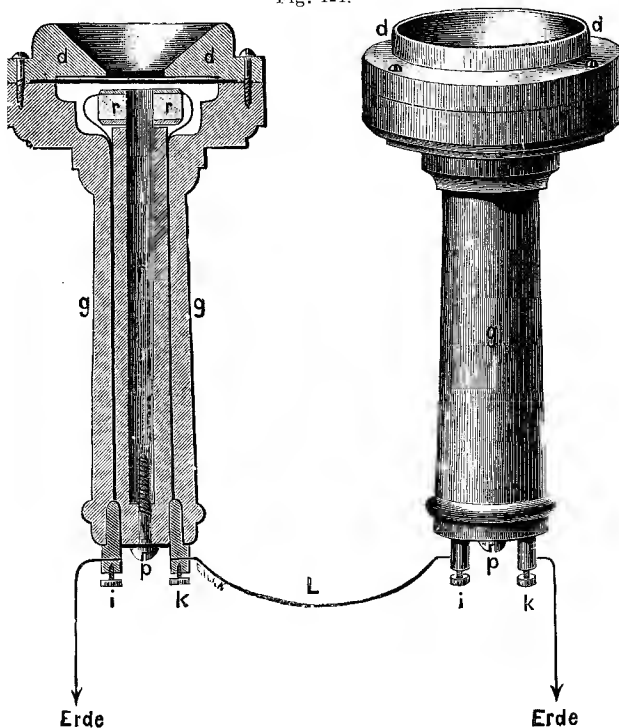
2. **Telephon.** Unter „Telephonie“ versteht man die Übermittlung von Lauten auf elektrischem Wege; der hierzu benützte Apparat heißt „Telephon“ oder Fernsprecher.

Der erste Fernsprecher wurde 1863 von dem Deutschen *Philipp Reis* erfunden, doch erst in der von *James Bell* 1877 konstruierten Form ist das Telephon zu einer solchen Vollkommenheit gelangt, daß es in den Dienst des Verkehrswesens gestellt werden konnte.

Telephon von Bell.

Um die Einrichtung des Telephons zu verstehen, muß man sich dasselbe zunächst in seiner einfachsten Form vorstellen und jeder Zutat entkleiden.

Fig. 124.



Man muß insbesondere die Vorstellung aufgeben, es gehöre zu einer Telephon-einrichtung unbedingt eine elektrische Batterie; das ist keineswegs der Fall.

In Fig. 124 sind zwei Telephone gezeichnet, das eine im Durchschnitt,

das andere in der Ansicht; beide stehen durch die Leitung L miteinander in Verbindung, die Rückleitung wird durch die Erde vermittelt, besser aber durch einen zweiten Draht.

In dem im Durchschnitt gezeichneten Telephon ist f ein Stabmagnet, welcher an seinem oberen Ende mit einer Rolle isolierten Kupferdrahtes r umgeben ist, dessen Enden in die Klemmschrauben i und k hinablaufen. Die letzteren dienen dazu, das Telephon in die Leitung L und in die Rückleitung einzuschalten. gg ist das hölzerne Gehäuse, welches den Stabmagneten f mit der Drahtrolle r umgibt. Vor dem oberen Ende des Stabmagneten f (unterhalb von d) liegt eine dünne Eisenplatte (die sogenannte Membran), welche durch den hölzernen Deckel d mit trichterförmigem Ausschnitt festgeklemmt wird. Der Stabmagnet f wird durch die Schraube p festgehalten.

Dadurch, daß die aus Eisen bestehende Membran dem Stabmagneten gegenübersteht, wird sie selbst dauernd magnetisch. Spricht man nun in die durch d gebildete trichterförmige Öffnung des Telephons hinein, so wird die Membran in Schwingungen versetzt. Durch das Auf- und Abspringen der Membran vor dem Stabmagneten f aber wird der magnetische Zustand desselben geändert. Diese Änderungen erzeugen ihrerseits in der umgebenden Drahtrolle r Induktionsströme, welche durch die Leitung L in das zweite Telephon übergeleitet werden. In dem zweiten Telephon erregen nun die um den Stabmagneten kreisenden Induktionsströme in dem Stabmagneten die nämlichen magnetischen Änderungen, welchen der Stabmagnet in dem ersten Telephon unterworfen ist. Hierdurch wird die in dem zweiten Telephon befindliche Membran in Schwingungen versetzt und erzeugt die nämlichen Schallwellen, welche als gesprochene Worte die erste Membran getroffen hatten. Die in das erste Telephon gesprochenen Töne oder Worte werden unserem Ohre vernehmlich, wenn wir das zweite Telephon dem Ohre nähern.

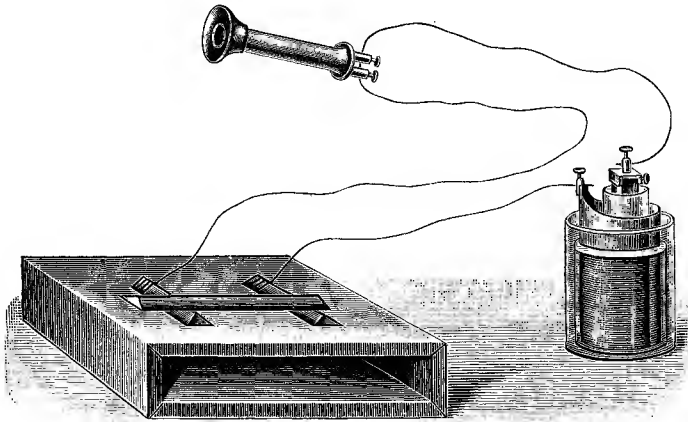
Eine Batterie ist für das Telephon als solches, wie man sieht, nicht nötig, sie wird allerdings an den meisten Apparaten angebracht zur Auslösung eines Klingesignals, welches anzeigen soll, daß jemand am Telephon ist und sprechen will.

Das Bellsche Telephon wurde ganz erheblich verbessert durch das Mikrophon, das 1878 von Hughes erfunden wurde.

Das Mikrophon ist eine ganz einfache Vorrichtung, die es ermöglicht, auch die schwächsten Geräusche hörbar zu machen. Es hat in seiner einfachsten Form folgende Einrichtung: Quer über zwei parallel liegende Stäbe aus Metall oder einem anderen die Elektrizität leitenden Material, z. B. Bogenlampenkohle, legt man einen dritten Stab von gleicher Beschaffenheit. Als Unterlage wird zweckmäßig ein hohler Holzkasten verwendet, der aber auch fehlen kann. Die beiden unteren Stäbe werden dann, wie Fig. 125 zeigt, mit einem galvanischen Element und einem Bellschen Telephon verbunden. Bei vollkommener Ruhe hört man in dem Telephon kein Geräusch, werden aber die Stäbe durch das geringste Geräusch erschüttert, z. B. durch das Summen

einer Fliege, so wird in dem Telephon ein sehr deutliches Geräusch wahrgenommen. Das beruht darauf, daß durch die Erschütterung des Mikrophons an den Berührungsstellen der Widerstand sich ändert und dadurch Schwan-
kungen des elektrischen Stromes hervorgerufen werden, die wiederum Schwan-
kungen im Magnetismus des Telephonmagneten und damit Schwingungen
der Membran bewirken.

Fig. 125.



Die gebräuchlichen Mikrophone enthalten als wesentlichen Bestandteil entweder kleine Kohlestäbchen, die in verschiedener Weise angeordnet sein können, Stäbchenmikrophone, oder auch Kohlekörner, die sich lose berühren und durch Schallwellen ebenfalls leicht erschüttert werden. Die letzteren werden als Körnermikrophone bezeichnet und finden am meisten Anwendung. Das Mikrophon ist bei den jetzt gebräuchlichen Telephonen hinter der Membran des Sprechtrichters angebracht, so daß die Schallwellen beim Sprechen eine Erschütterung des Mikrophons bewirken, die durch die Leitung im Hörer des zweiten Apparates die Wiedergabe des Gesprochenen bewirken.

Register¹⁾.

A.

- Abietinsäure 509.
 Absolutes Gewicht 609, 612.
 Acetaldehyd 338.
 Acetale 335.
 Acetamid 396.
 Acetanilid 442.
 Acetate 351.
 Acetessigester 483.
 Acetin 384.
 Acetmethylanilid 443.
 Aceton 342.
 — Nachweis 342.
 Acetondicarbonsäure 376.
 Acetonitril 407.
 Acetonum 342.
 Acet-p-phenetidid 452.
 Acetphenylamid 443.
 Acetum 350, 558.
 — pyrolognosum 351.
 — — crudum 559.
 — — rectificatum 559.
 — scillae 559.
 Acetylchlorid 395.
 Acetylen 298, 306, 307.
 Acetylenreihe 306.
 Acetylharnstoff 413.
 Acetylieren 395.
 Acetylsalicylsäure 468.
 Achat 134.
 Achromatische Linsen 647.
 Achse, optische 643.
 Acidalbumine 516.
 Acidimetrische Analysen 555.
 Acidum aceticum 348, 350, 559.
 — — dilutum 350, 559.
 — arsenicosum 111, 575, 592.
 — benzoicum 462.
 — boricum 124.
 — bromicum 63.
 — camphoricum 481, 560.
 — carbolicum 447.
 — — crudum 449.
 — — liquefactum 448.
 — chloricum 60.
 — chloro-nitrosus 98.
 Acidum chromicum 263.
 — chrysophanicum 477.
 — cinnamyllicum 471.
 — citricum 374.
 — formicicum 346, 347, 559.
 — gallicum 469.
 — glycerino-phosphoricum 381.
 — hydrobromicum 62, 560.
 — hydrochloricum 58, 560, 589.
 — — volumetricum 555.
 — hydrocyanicum 401.
 — hydrofluoricum 54.
 — hydrojodicum 64.
 — hypophosphorosum 103.
 — jodicum 64.
 — lacticum 361.
 — malicum 368.
 — malonicum 367.
 — monochloraceticum 359.
 — muriaticum 58.
 — nitricum 97, 560, 591.
 — — fumans 97.
 — oleinicum 358.
 — oxalicum 366.
 — phosphoricum 106, 592.
 — — glaciale 107.
 — phosphorosum 103.
 — picronitricum 449.
 — pyrophosphoricum 106.
 — salicylicum 465.
 — stearinicum 357.
 — succinicum 367.
 — sulfuricum 79.
 — — fumans 80.
 — sulfurosus 74.
 — tannicum 470.
 — tartaricum 369.
 — trichloraceticum 359, 559.
 — uricum 414.
 — valerianicum 356.
 Aconitanhydridsäure 375.
 Aconitsäure 375.
 Acrolein 325, 340.
 Acrylsäure 358.
 Acrylsäurereihe 357.
 Acyklische Verbindungen 287.
 Adeps suillus 386.
 — — Jodzahl 577.
 Adeps Lanae 387.
 Adhäsion 641.
 Adonit 329.
 Adrenalin 454.
 Adrenalon 455.
 Änderung des Aggregatzustandes 656.
 Apfel-äther 381.
 — essig 348.
 — saure 368.
 Äquator, magnetischer 636.
 Äquivalentgewicht 10.
 Äsculetin 512.
 Äsculin 512.
 Äthan 294, 302.
 — Chlorderivate 312.
 Äthanal 338.
 Äthandiol 325.
 Äthansäure 360.
 Äthanoxyäthan 331.
 Äthansäure 348.
 Äther 305.
 Äthenol 325.
 Äther 330.
 — aceticus 382.
 — anaestheticus 312.
 — bromatus 313.
 — chloratus 312.
 — pro narcosi 333.
 — sulfuricus 331.
 — zusammengesetzte 376.
 Ätherschwefelsäuren 378.
 Äthidenchlorid 312.
 Äthin 307.
 Äthiops mineralis 224.
 Äthoxyphenylharnstoff 453.
 Äthoxyphenylsuccinimid 452.
 Äthyl 295.
 Äthyl-äther 331.
 — aldehyd 338.
 — alkohol 319.
 — amin 399.
 — bromid 313.
 — chlorid 295, 312.
 — cyanid 406.
 — mercaptan 343.

¹⁾ Die in *Kursivschrift* gesetzten Zahlen geben die Seite an, auf der die maßanalytische Bestimmung der betreffenden Substanz behandelt ist.

- Äthyl-nitrit 378.
 — schwefelsäure 378.
 — urethan 411.
 Äthylen 295, 298, 305.
 Äthylen-bernsteinsäure 367.
 — bromid 314.
 — chlorid 295, 312.
 — glycol 325.
 — milchsäure 364.
 — oxyd 288.
 Äthylenreihe 304.
 Aethylenum 305.
 — chloratum 312.
 Äthyliden 295.
 Äthylidenchlorid 295, 312.
 Äthylidenmilchsäure 361.
 Aethylidenum chloratum 312.
 Aethylium chloratum 312.
 Ätzbaryt 182.
 Ätzkali 137.
 Ätzkalk 173, 593.
 Ätznatron 151.
 Ätzstrontian 181.
 Affinierung 229.
 Affinität, chemische 641, 655.
 Agar-Agar 428.
 Aggregatzustände 655, 656.
 — Änderung ders. 656.
 Ajowanöl 450.
 Akkumulatoren 200, 629.
 Aktinium 277.
 Aktivität, optische 364, 661.
 Alabaster 173, 176.
 Alanin 400.
 Alantstärke 426.
 Alaun 236.
 — gebrannter 237.
 Alaune 235.
 Alaungerberei 234.
 Alban 511.
 Albumen ovi siccum 516.
 Albuminate 516.
 Albumine 516.
 Albumosen 516.
 Aldehyd 338.
 Aldehyde 334.
 — aromatische 459.
 — der Benzolreihe 459.
 Aldehyd-ammoniak 335, 338.
 — cyanhydrine 335.
 — harze 335.
 — hydrate 335.
 Aldehydkondensation 336.
 Aldohexosen 418.
 Aldolkondensation 336.
 Aldosen 417, 418.
 Alembrothsaltz 221.
 Algarothpulver 119.
 Alizarin 476, 513.
 Alkalimetalle 135.
 Alkalimetrische Analysen 555.
 Alkaloide 488.
 — Bestimmung 566.
 Alkohol 319.
 — Gewinnung 321.
 Alkohol absolutus 321.
 — amylicus 324.
 — methylicus 318.
 Alkoholate 318.
 Alkohole 315.
 — aromatische 458.
 — der Benzolreihe 446, 458.
 — dreiwertige 327.
 — einwertige 318.
 — fünfwertige 329.
 — gesättigte 318.
 — mehrwertige 325.
 — sechswertige 330.
 — ungesättigte 325.
 — vierwertige 329.
 — zweiwertige 326.
 Alkoholische Halbnormalkali-
 lauge 564.
 Alkoholometer 322, 615.
 Alkoholradikale 294.
 Alkoholthermometer 603.
 Alkyle 294.
 Alkyl-cyanide 406.
 — harnstoffe 413.
 — schwefelsäuren 377.
 — sulfhydrate 342.
 — sulfide 343.
 Allen 298, 308.
 Allotropie 49.
 Allotropismus 49.
 Allyl-aldehyd 340.
 — alkohol 325.
 — brenzkatechinmethylen-
 äther 457.
 — cyanamid 410.
 — guajakol 457.
 — jodid 325.
 — senföl 409, 584.
 — thioharnstoff 410, 414
 — tricyanid 374.
 Allylen 298, 306, 308.
 Aloeblitter 513.
 Aloin 513.
 Alumen 236.
 — ustum 237.
 Alumina hydrata 234.
 Aluminate 234.
 Aluminat 65.
 Aluminium 232.
 Aluminium-acetat 352.
 — acetatlösung 352.
 — amalgam 233.
 — bromid 235.
 — bronze 233.
 — carbid 238.
 — chlorid 234.
 — hydroxyd 234.
 — jodid 235.
 — Natriumfluorid 35, 235.
 — oxyd 232, 233.
 — silikat 232.
 — silikate 238.
 — sulfat 235.
 — sulfuricum 235.
 Aluminothermie 233.
 Amalgam 216.
 Amanitin 399.
 Ameisensäure 346, 559.
 — Reaktionen 543.
 Amethyst 134.
 Amidoacet-p-Phenetidid 452.
 Amido-antipyrin 484.
 — benzol 440.
 — bernsteinsäure 400.
 — bernsteinsäureamid 401.
 — capronsäure 516.
 — essigsäure 400, 516.
 — glutarsäure 516.
 — isocapronsäure 400.
 — phenetol 452.
 — propionsäure 400.
 — toluole 444.
 — succinaminsäure 401.
 Amidoderivate der Benzol-
 reihe 439.
 Amidogruppe 396.
 Amidosäuren 400.
 Aminbasen 397.
 Amine 397.
 Aminosäuren 516.
 Ammoniacum 510.
 Ammoniak 88, 561.
 Ammoniakflüssigkeit 90.
 Ammoniak soda 163.
 Ammonium 168.
 Ammonium-acetat 352.
 — alaun 236.
 — amalgam 168.
 — benzoat 464.
 — bromid 169.
 — carbonat 171.
 — chlorid 168.
 — cyanat 408.
 — disulfid 171.
 — hydroxyd 168.
 — jodid 170.
 — Magnesiumphosphat 187.
 — natriumphosphat 171.
 — oxalat 367.
 — persulfat 171.
 — Platinchlorid 276.
 — Quecksilberchlorid 221.
 — rhodanid 408.
 — — lösung, $\frac{1}{10}$ -normal
 579.
 — sesquicarbonat 172.
 — sulfat 171.
 — sulfhydrat 170.
 — sulfid 170.
 — urat 415.
 Ammonium benzoicum 464.
 — bromatum 169, 580.
 — carbonicum 171.
 — chloratum 168.
 — — ferratum 170, 573.
 — jodatium 170.
 — oxalicum 367.
 — persulfuricum 171.
 — rhodanatum 408.
 — sulfuratum 170.

- Ammonium sulfuricum 171.
 Ammonium, carbaminsaures 171, 411.
 — cyansaures 408.
 — essigsaures 352.
 — harnsaures 415.
 — kohlen-saures 171.
 — oxalsaures 367.
 — schwefelsaures 171.
 — überschwefelsaures 171.
 Ammoniumbasen 397, 399.
 Ammoniumverbindungen 168.
 — Reaktionen 172.
 Ampère-Einheit 633.
 Ampère-Stunde 633.
 Ampères Schwimmregel 630.
 Amygdalin 401, 512.
 Amygdophenin 452.
 Amyl 297.
 Amylalkohole 324.
 Amylase 519.
 Amylene 306.
 Amylenhydrat 324.
 Amylenum hydratum 324.
 Amylium nitrosum 379.
 Amylnitrit 379.
 Amyloid 428.
 Amylum 425.
 — Marantae 425.
 — Tritici 426.
 Anaeroidbarometer 607.
 Analysator 662.
 Analyse, qualitative 521.
 — — Gang ders. 530.
 Ananasäther 381.
 Anethol 451, 506.
 Angelicasäure 357.
 Angioneurosin 380.
 Anhydrit 176.
 Anilide 441.
 Anilin 440.
 Anion 629.
 Anisalkohol 459.
 Anisöl 451, 506.
 Anisol 451.
 Annalin 177.
 Anode 629.
 Anthracen 475.
 Anthrachinon 476.
 — -disulfosäure 476.
 Anthranilsäuremethylester 506.
 Anthrarobin 478.
 Anthrazit 127, 129.
 Antichlor 158.
 Antidotum Arsenici 113, 248.
 Antifebrin 442.
 Antimon 116.
 Antimon-chlorür 119.
 — oxyd, antimon-saures 120.
 — pentachlorid 119.
 — pentasulfid 122.
 — pentoxyd 120.
 — salze 120.
 — säure 119, 121.
 Antimon-säureanhydrid 120.
 — spiegel 118.
 — tetroxyd 120.
 — trichlorid 119.
 — trioxyd 119.
 — trisulfid 121.
 — wasserstoff 118.
 Antimonyl-kaliumtartrat 373.
 — rest 373.
 — salze 120.
 Antipyrin 483.
 — -salicylat 484.
 Anziehungskraft der Erde 608.
 Apatit 98, 173.
 Apomorphin 500.
 — -hydrochlorid 500.
 Apomorphinum hydrochloricum 500.
 Aprikosenäther 381.
 Aqua Amygdalarum amara-rum 460, 581.
 — bromata 41.
 — calcariae 174, 561.
 — chlorata 35, 39, 571, 590.
 — chlori 35, 39, 571, 590.
 — destillata 52.
 — hydrosulfurata 70.
 — oxymuriatica 36.
 — phagedaenica nigra 217.
 — regis 98.
 Arabinose 329, 418.
 Arabinsäure 427.
 Arabit 329.
 Arachinsäure 357.
 Aräometer 615.
 Arbutin 454, 512.
 Archimedisches Prinzip 613.
 Arecolinum hydrobromicum 491.
 Arekaidin 491.
 Arekain 491.
 Arekolin 491.
 — -hydrobromid 491.
 Argentan 191, 204.
 Argentum 209.
 — bromatum 212.
 — chloratum 212.
 — colloidal 211.
 — foliatum 211.
 — jodatum 212.
 — nitricum 212, 213, 595.
 — — cum Kalio nitrico 582.
 — sulfuricum 212.
 Argon 84.
 Arragonit 173, 179.
 Arrak 320.
 Arretieren der Wage 611.
 Arsen 107.
 Arsen-blüte 111.
 — disulfid 115.
 — eisen 107.
 — flecken 108.
 — kies 107.
 — nachweis 110, 114.
 Arsen-pentasulfid 115, 116.
 — pentoxyd 114.
 — säure 114.
 — säure, Reaktionen 543.
 — säureanhydrid 114.
 — silber-Silbernitrat 108.
 — spiegel 108.
 — sulfid 115.
 — sulfosäuren 116.
 — tribromid 111.
 — trichlorid 111.
 — trijodid 111.
 — trioxyd 111.
 — trisulfid 115.
 — wasserstoff 107.
 Arseniate 114.
 Arsenige Säure 113, 575.
 — — Reaktionen 542.
 Arsenigsäureanhydrid 111, 592.
 Arsenik 111, 113.
 Arsenikblüte 107.
 Arsenikglas 115.
 Arsenite 113.
 Arylgruppen 441.
 Asa foetida 511.
 Asaresinotannol 511.
 Asaron 506.
 Asbest 184.
 — platinierter 275.
 Asparagin 401.
 Asparaginsäure 400.
 Asphalt 127.
 Aspirin 468.
 Asymmetrisches Kohlenstoff-atom 364.
 Atherman 637.
 Atmosphäre 85.
 Atom 7, 9.
 Atomgewicht 12.
 Atomgewichtstabelle 16.
 Atomverkettung 285.
 Atomwärme 14.
 Atropasäure 471.
 Atropin 492.
 Atropinum sulfuricum 493.
 Attraktion 641.
 Aufhängepunkt des Wagebalkens 609.
 Auri-chlorid 231.
 — hydroxyd 231.
 — oxyd 231.
 — sulfid 232.
 — verbindungen 231.
 Auripigment 107, 115.
 Auro-chlorid 231.
 — Natrium chloratum 231.
 — oxyd 231.
 — verbindungen 231.
 Aurum 229.
 — foliatum 230.
 — musivum 273.
 Ausdehnungskoeffizient 638.
 Ausflußbüretten 544, 545.
 Ausgußbüretten 545.

Auspuffmaschine 650.
 Aussalzen 391.
 Avogadros Gesetz 13.
 Azobenzol 445.
 Azomid 91.
 Azot 85.
 Azoverbindungen 444.

B.

Bacillus acidi acetici 348.
 — — lactici 361, 431.
 — — nitrificans 145.
 Bacterium gelatinogenum 431.
 Balsame 511.
 Balsamum Copaivae 511, 566.
 — Peruvianum 511, 565.
 — toltanum 511, 566.
 Barbaloin 513.
 Barbitursäure 413.
 Barilla 162.
 Barometer 85, 605.
 Barometerblumen 266.
 Baryta hydryca 182.
 Barytwasser 182.
 Baryum 182.
 Baryum-carbonat 182, 183.
 — chlorid 182.
 — chromat 264.
 — hydroxyd 182.
 — nitrat 183.
 — oxyd 182.
 — sulfat 182, 183.
 Baryum carbonicum 183.
 — chloratum 182.
 — hydricum 182.
 — nitricum 183.
 — oxydatum 182.
 — sulfuricum 183.
 Baryum, chromsaures 264.
 — kohlen-saures 183.
 — salpetersaures 183.
 — schwefelsaures 183.
 Basen 25.
 Basische Salze 26.
 Bassorin 428.
 Batterie, elektrische 624.
 — galvanische 626.
 Becquerelstrahlen 276.
 Benzalchlorid 438.
 Benzaldehyd 459.
 — -cyanhydrin 460.
 Benzinum Petrolei 303.
 Benzoate 464.
 Benzoe 509.
 Benzoessäure 462.
 — -benzylester 464, 511.
 — -guajakolester 464.
 — Reaktionen 543.
 — -sulfid 465.
 Benzol 435.
 Benzolderivate 433.
 Benzoldiazoniumchlorid 444.
 Benzolformel 434.

Benzolkern 438.
 Benzolsulfinsäure 446.
 Benzolsulfonsäure 445.
 Benzolum 435.
 Benzoeresinol 510.
 Benzosol 464.
 Benzotrichlorid 438.
 Benzoyl-amidoessigsäure 464.
 — -glycocoll 400, 464.
 — -guajakol 464.
 Benzyl-alkohol 459.
 — -chlorid 438.
 — -cyanid 471.
 Benzylidenchlorid 438.
 Berberin 501, 502.
 Berechnungen, stöchiometrische 587.
 Bergamottöl 506.
 Bergkristall 134.
 Berlinerblau 404.
 Bernstein 510.
 Bernsteinsäure 320, 367, 510.
 — -amid 397, 288.
 Beschleunigung 618.
 Bessemerprozeß 244.
 Bessemerstahl 243.
 Betain 400.
 Beta-Naphtol 475.
 Bettendorffsches Reagens 115, 272.
 Bezeichnungen, chemische 9.
 Bicarbonate 133.
 Bienenwachs 325, 383, 565.
 Bier 320.
 Bieressig 348.
 Bild, reelles, virtuelles 645.
 Biosen 417, 421.
 Birnenäther 381.
 Bismutum 225, siehe auch Wismut.
 — carbonicum 228.
 — chloratum 226.
 — nitricum 226.
 — oxyjodatum 226.
 — subgallicum 469.
 — subnitricum 227.
 — subsalicylicum 467.
 — sulfuricum 226.
 — valerianicum 356.
 Bisulfate 79.
 Bittererde 184.
 Bittermandelöl, künstliches 459.
 Bittermandelwasser 401, 460, 587.
 Bittersalz 186.
 Bitterstoffe 513.
 Bitterwasser 186.
 Biuret 412.
 Biuretreaktion 412.
 Blattgold 230.
 — unechtes 191.
 Blattgrün 515.
 Blattsilber 211.
 Blausäure 401.

Blausäure, Bestimmung 587.
 — Reaktionen 541.
 Blei 196.
 Blei-acetat 353.
 — — basisches 354.
 — carbonat 196, 201.
 — chlorid 200.
 — chromat 196, 264.
 — formiat 347.
 — hydroxyd 199.
 — jodid 200, 595.
 — molybdat 196.
 — nitrat 200.
 — oxyd 198.
 — sulfat 196, 200.
 — sulfid 196, 200.
 — superoxyd 200.
 — wolframat 196.
 Blei, ameisensaures 347.
 — chromsaures 264.
 — essigsäures 353.
 — salpetersaures 200.
 — schwefelsaures 200.
 Bleichkalk 175.
 Bleiessig 354.
 Bleiglätte 198.
 Bleiglanz 65, 196, 200.
 Bleikammern 75.
 Bleikammerprozeß 76.
 Bleipflaster 394.
 Bleisäure 200.
 Bleischrot 197.
 Bleiweiß 201.
 — pflaster 394.
 Bleizucker 353.
 Blenden 65.
 Blutalbumin 516.
 Blutfibrin 517.
 Blutlaugensalz 403.
 — gelbes 404.
 — rotes 405.
 Blutstein 247.
 Bogenlicht, elektrisches 628.
 Bolus 232, 238.
 Bor 124.
 Boracit 124.
 Borax 124, 126, 151, 161.
 Boraxperle 524.
 Boraxweinstein 373.
 Borneokampher 481.
 Borneol 481, 508.
 Borocalcit 124.
 Boronatrocalcit 161.
 Borsäure 124.
 — Reaktionen 125, 542.
 Borttrioxyd 125.
 Borwasserstoff 124.
 Boswelliasäure 510.
 Boyles Gesetz 12.
 Brantwein 320.
 Brauneisenerz 239.
 Braunit 256, 257.
 Braunkohle 127, 129.
 Braunstein 256, 257, 258.
 Brausepulver, englisches 598.

Brechungsgesetze 643.
 Brechweinstein 373, 575.
 Bremerblau 206.
 Brennpunkt 644.
 Brennweite 644.
 Brenzkateclin 453.
 — monomethyläther 455.
 Brom 29, 39.
 — Reaktionen 41.
 Bromäthyl 313.
 Bromammonium 169, 580.
 Bromate 63.
 Bromide 62.
 Bromisovalerylharnstoff 413.
 Bromkalium 141, 581, 590.
 Bromnatrium 154, 581.
 Bromoform 313.
 Bromol 449.
 Bromsäure 61, 63.
 Bromsilber 212.
 Bromstickstoff 92.
 Bromstrontium 181.
 Bromum solidificatum 41.
 Bromural 413.
 Bromwasserstoff 61, 560.
 — Reaktionen 51.
 Bromwasserstoffsäure 62.
 Bronze 204.
 Brucin 498.
 Brunnenwasser 50.
 Buchenholzteerkreosot 456.
 Buff-Bunsenelement 627.
 Bullrichs Salz 166.
 Bunsenbrenner 524.
 Bunsenelement 627.
 Buntkupfererz 203.
 Büretten 544.
 — schwimmer 551.
 Butan 296, 302.
 Butanole 323.
 Butantetrol 329.
 Butene 306.
 Buttersäure 355.
 Buttersäuregärung 355.
 Butyl 297.
 Butylalkohole 323.
 Butylchloralhydrat 340.
 Butylsenfö 409.
 — Bestimmung 584.
 Butylen 298.
 Butylene 306.
 Butyraldehyd 323, 340.
 Butyrin 384.
 Butyrum Antimonii 119.

C (siehe auch K).

Cadinen 507, 510.
 Cadmium 195.
 Cadmium-chlorid 196.
 — jodid 196.
 — oxyd 196.
 — sulfat 196.
 — sulfid 196.
 Cadmiumgelb 196.

Caesium 167.
 Cajeputöl 506.
 Calameon 506.
 Calcaria chlorata 175, 571.
 — usta 173.
 Calcium 173.
 Calcium-acetat 352.
 — bicarbonat 179.
 — bromid 175.
 — carbid 179.
 — carbonat 173, 179.
 — cyanamid 179.
 — chlorid 174.
 — fluorid 35.
 — hydroxyd 174, 561.
 — hypochlorit 175.
 — hypophosphit 178.
 — jodid 175.
 — nitrat 177.
 — orthoplumbat 200.
 — oxalat 367.
 — oxyd 173.
 — pentasulfid 68, 176.
 — phosphat 173, 177.
 — pyrophosphat 178.
 — silikat 173, 180.
 — sulfat 173, 176.
 — sulfhydrat 176.
 — sulfid 176.
 — tartrat 372.
 Calcium carbonicum 179.
 — chloratum 174.
 — hypochlorosum 175.
 — hypophosphorosum 178.
 — nitricum 177.
 — phosphoricum 177.
 — sulfuricum 176.
 — — ustum 176.
 Calcium, essigsäures 352.
 — kieselsäures 180.
 — kohlsäures 179.
 — oxalsäures 367.
 — phosphorsäures 177.
 — salpetersäures 177.
 — schwefelsäures 176.
 — suberinsäures 433.
 — unterphosphorigsaures 178.
 — weinsäures 372.
 Caliche 159.
 Callitriolsäure 510.
 Calomel 218.
 Campecheholz 514.
 Camphen 479.
 Camphora 480.
 — monobromata 481.
 Cantharidin 513.
 Caprinsäure 356.
 Capronsäure 356.
 Caprylsäure 356.
 Caput mortuum 80, 248.
 Carbamid 411.
 Carbaminsäure 171, 411.
 — äthylester 411.
 Carbide 133.

Carbinol 317.
 Carbocyclische Verbindungen 289, 432.
 Carbonate 133.
 Carboneum 127.
 — sulfuratum 133.
 — tetrachloratum 311.
 Carbonsäuren 344.
 Carborundum 135.
 Carboxylgruppe 344, 461.
 Carbylamine 407.
 Carbyloxim 408.
 Carmin 514.
 Carminsäure 514.
 Carnallit 36, 136, 138, 183, 185.
 Carnaubawachs 383.
 Carrés Eismaschine 89.
 Carvacrol 509.
 Carvon 506.
 Caryophyllen 507.
 Casein 517.
 Cautschuc 511.
 Cellulose 428.
 Cephaelin 503.
 Cera 325, 565.
 Ceresin 302, 304.
 Cerotinsäure 357, 383.
 — cerylester 325.
 — melissylester 383.
 Cerussa 201.
 Cerylalkohol 325.
 Cetaceum 383.
 Cetylalkohol 325.
 Chamäleon 260.
 Charta sinapisata 584.
 Chemische Affinität 641, 655.
 Chemische Verwandtschaft 641, 655.
 Chilesalpeter 151, 159.
 Chinaalkaloide 495.
 Chinagerbsäure 471.
 Chinin 495.
 Chininsalze 496.
 Chininum bisulfuricum 497.
 — ferro-citricum 376, 497.
 — hydrochloricum 496.
 — sulfuricum 496.
 — tannicum 497.
 Chinioidin 497.
 Chinolin 488.
 Chlor 29, 35.
 Chlor-aluminium 234.
 — ammonium 168.
 — baryum 182.
 — blei 200.
 — calcium 174.
 — dioxyd 60.
 — gold 231.
 — goldchlornatrium 231.
 — hydrat 38.
 — kalium 36, 136, 138.
 — kalk 175, 571.
 — magnesium 185.
 — monoxyd 59.

- Chlor-natrium 36, 152, 592.
 — säure 60.
 — — Reaktionen 542.
 — silber 209, 212.
 — stickstoff 92.
 — strontium 181.
 — wasser 39, 571, 590.
 — wasserstoff 55, 560.
 — — Reaktionen 541.
 — zink 193.
 Chloracetobrenzkatechin 455.
 Chloracet-p-Phenetidid 452.
 Chloräthane 312.
 Chloräthyl 295.
 Chloral 339.
 Chloral-alkoholat 339.
 — cyanhydrat 340.
 — cyanhydrin 340.
 — formamid 340.
 — hydrat 339.
 Chloralum formamidatum 340.
 — hydratum 339.
 Chlorate 60.
 Chlorbenzoesäure 464.
 Chloressigsäure 359.
 Chlorhydrine 305.
 Chloride 38, 57.
 Chlorige Säure 60.
 Chlorite 60.
 Chlorknallgas 55.
 Chlormethan 293.
 Chloromethyl 294, 309.
 Chloroform 309.
 Chlorophyll 515.
 Chlorpropionsäuren 359.
 Cholesterin 385, 387.
 Cholin 399.
 Chondrin 518.
 Chrom 261.
 Chrom-alan 263.
 — oxyd 262.
 — — schwefelsaures 262.
 — oxydhydrat 262.
 — trioxyd 263.
 Chromeisenstein 261.
 Chromi-chlorid 262.
 — hydroxyd 262.
 — oxyd 262.
 — sulfat 262.
 Chromsäure 29, 263.
 — Reaktionen 265, 542.
 Chromsäureanhydrid 263.
 Chromsäuren 263.
 Chromschmelze 527.
 Chromum oxydatum 262.
 Chrysarobin 477.
 Chrysarobinum 477.
 Chrysatropasäure 512.
 Chrysophansäure 476.
 Chymosin 520.
 Cineol 480, 506, 508.
 Cinis Jovis 270.
 Cinnabaris 223.
 Cinnamon 464, 471, 511, 565.
 Cinnamylalkohol 459.
 Citraconsäureanhydrid 375.
 Citral 341, 507.
 Citrate 376.
 Citromyces-Arten 375.
 Citronellal 341, 507.
 Citronenöl 507.
 Citronensäure 374.
 — Salze 376.
 Citronensäuregärung 375.
 Cobaltum, siehe auch Kobalt.
 — nitricum 266.
 Cocain 493.
 Cocainum hydrochloricum 494.
 Cochenille 514.
 Codamin 498.
 Codein, siehe Kodein.
 Codeinum phosphoricum 500.
 Coelestin 65, 181.
 Coffein 288, 415, 416.
 Coffeinum-Natrium salicylicum 416.
 Colcothar 80, 248.
 — vitrioli 80, 248.
 Colloidum 429.
 Colloxylin 429.
 Colophonium 509, 565.
 Coniferin 461.
 Coniferylalkohol 461.
 Coniin 490.
 Convolvulin 510.
 Copaivabalsam 511, 566.
 Cotamin 501.
 Coulomb-Einheit 633.
 Cremor tartari 371.
 Cresolum crudum 450.
 Crotonaldehyd 336, 341.
 Crotonchloralhydrat 340.
 Crotonsäure 341.
 Crotonsäuren 357, 358.
 Crotonylen 306.
 Cumarin 471.
 Cumarsäure 471.
 Cuminalkohol 459.
 Cupri-arsenit 208.
 — carbonate 208.
 — chlorid 206.
 — hydroxyd 205.
 — nitrat 208.
 — oxyd 205.
 — sulfat 206.
 — sulfid 206.
 — verbindungen 204.
 Cupro-bromid 206.
 — chlorid 206.
 — hydroxyd 205.
 — jodid 206.
 — oxyd 205.
 — sulfid 206.
 — verbindungen 204.
 Cuprum 203.
 — chloratum 206.
 — nitricum 208.
 — oxydatum 205.
 Cuprum oxydulatum 205.
 — sulfuricum 206.
 — — ammoniatum 208.
 Curcumin 514.
 Cyan 401.
 Cyan-kalium 30, 402.
 — quecksilber 402.
 — säure 407.
 — silber 402.
 — verbindungen 401.
 — wasserstoff 401, 581.
 — — Reaktionen 405, 541.
 Cyanate 408.
 Cyanide 402.
 Cyanursäure 408, 412.
 Cyklische Verbindungen 287.
 Cykloparaffine 433.
 Cymol 437, 479, 509.

D.

- Daltons Gesetz 11.
 Dampfkalamel 219.
 Dampfmaschine 647.
 Daniells Element 627.
 Daphnetin 512.
 Daphnin 512.
 Deklination, magnetische 635.
 Dephlegmatoren 321.
 Dermatol 469.
 Destillation, trockene 431.
 — unter vermindertem Druck 290.
 Dewarsche Flaschen 87.
 Dextrin 427.
 Dextrinum 427.
 Dextrose 418.
 Dezimalwage 611.
 Di-acetyl-Trioxyanthra-
 chinon 477.
 Di-äthyl 297.
 — — -äther 331.
 — — -amin 399.
 — — -barbitursäure 413.
 — — -bromacetamid 397.
 — — -keton 342.
 — — -sulfat 378.
 — — -sulfon 343.
 — — -sulfondiäthylmethan 344.
 — — -sulfondimethyl-
 methan 343.
 — — -sulfonmethyläthyl-
 methan 344.
 Di-amid 91.
 — -bromäthan 314.
 — -chloräthan 295, 312.
 — -chloressigsäure 359.
 — -chlormethan 293, 309.
 — -chromsäure 263.
 — -cyan 401.
 — -jodoform 315.
 — -lactylsäure 362.
 — -methyl 294.
 — — -äther 331.

- Di-methyl-äthylcarbinol 324.
 — — -amidoantipyrin 484.
 — — -amin 399.
 — — -anilin 443.
 — — -keton 342.
 — — -methan 296.
 — — -phenylpyrazolon 483.
 — — -protokatechusäure 469.
 — — -sulfat 378.
 — — -xanthin 416.
 Di-nitrobenzole 439.
 — -nitrocellulose 429.
 — -oxy-anthrachinon 476.
 — — -benzaldehyd 461.
 — — -benzoesäuren 469.
 — — -benzole 453.
 — — -bernsteinsäure 369.
 — — -phenyläthanol-methylamin 454.
 — -penten 479.
 — -phenylamin 443.
 — -phenylsulfon 446.
 — -propylbarbitursäure 413.
 — -saccharide 417, 421.
 — -salicylid 468.
 — -schwefelsäure 80.
 — -sulfide 343.
 — -terpene 479.
 — -thionsäure 82.
 Diabetes mellitus 418.
 Diamant 127.
 Diastase 516.
 Diatherman 637.
 Diatomeen 134.
 Diazoniumsalze 444.
 Diazoverbindungen 444.
 Diffusionsverfahren 421.
 Digitalin 513.
 Digitonin 513.
 Digitoxin 513.
 Diosen 417.
 Diuretin 416.
 Divi-Divi 469.
 Dolomit 131, 183.
 Doppelbrechung 660.
 Doppelsalze 25.
 Doppelspat 173, 179.
 Dornstein 153.
 Dorschlebertran 387.
 Drachenblut 510.
 Drahtlose Telegraphie 668.
 Drakoalban 510.
 Drakoresen 510.
 Drehung der Polarisations-ebene 661.
 Drehungsvermögen, spezifisches 663, 664.
 Drogen, Bestimmung von Alkaloiden 566.
 Drummondsches Kalklicht 47.
 Dulcin 453.
 Dulcit 330.
 Dulcit-Manna 330.
 Dulong-Petitsches Gesetz 640.
 Duotal 455.
 Dynamit 380.
 Dynamoelektrische Maschine 630.
 Dynamomaschine 632.
 E.
 Eau de Javelle 59, 139.
 Eau de Labarraque 59, 154.
 Edelgase 85.
 Edelmetalle 21.
 Eichengerbsäure 471.
 Eieralbumin 516.
 Eigenschaftsänderungen 1.
 Einarmiger Hebel 609.
 Einheiten, elektrische 633.
 Einheitsformel 299.
 Eis 50.
 Eisen 239.
 — gepulvertes 572, 586.
 — Metallurgie 240.
 — Reaktionen 256.
 — reduziertes 246, 574.
 Eisen-ammoniumalaun 254, 579.
 — bromür 252.
 — chinineitrat 376.
 — chlorid 249, 250.
 — — lösung 249.
 — chlorür 249.
 — extrakt, apfelsaures 573.
 — glanz 247.
 — hydroxyd 248.
 — jodür 252, 597.
 — kies 65, 253.
 — oxychloridlösung 251.
 — oxyd 247.
 — — schwefelsaures 254.
 — — nitrat 254.
 — — sulfat 254.
 — — phosphorsaures 255.
 — — pyrophosphorsaures 255.
 — — salpetersaures 254.
 — oxydul 247.
 — — milchsaures 363.
 — — phosphorsaures 255.
 — — schwefelsaures 253.
 — — hydrat 247.
 — — oxyd 247.
 — — sulfat 253.
 — pulver 245.
 — salmiak 573.
 — sulfat 586.
 — sulfür 252.
 — vitriol 65, 253, 254.
 — wasser, pyrophosphor-saures 255.
 — zucker 423, 573.
 Eisessig 349.
 Eismaschine 89.
 Eisphosphorsäure 107.
 Eiweißstoffe 515.
 Ekgonin 494.
 Elaidinprobe 358.
 Elaidinsäure 358.
 Elektrizität 620.
 — galvanische 625.
 — Leiter, Halbleiter, Nicht-leiter 622.
 Elektrizitätswellen, Hertz-sche 668.
 Elektrische Batterie 624.
 — Einheiten 633.
 — Glühlampen 628.
 — Motoren 632.
 Elektrischer Schlag 624.
 — Strom 625.
 Elektrisches Bogenlicht 628.
 Elektrisiermaschine 624.
 Elektrode 628.
 Elektrolyse 628.
 Elektrolyt 628.
 Elektron 510.
 Elektrophor 623.
 Element 7.
 — galvanisches 626.
 — Buff-Bunsen 627.
 — Bunsen 627.
 — Daniell 627.
 — Grove 627.
 — Leclanché 627.
 Elementaranalyse 284.
 Elemente, konstante 626.
 — Schaltung 628.
 Emanation 276.
 Emanium 277.
 Emetin 503.
 Emodin 477.
 Empfindlichkeit der Wage 611.
 Emplastrum Cerussae 394.
 — fuscum 394.
 — Lithargyri 394.
 — Plumbi 394.
 Emulsin 512, 520.
 Entlader 624.
 Enzyme 518.
 Eosin 472.
 Eosinum jodatum 473.
 Erdalkalimetalle 172.
 Erdbeeräther 382.
 Erdwachs 302.
 Erhaltung des Stoffes 5.
 Erucasäure 357, 358, 384.
 Erythrit 329.
 Erythritsäure 329.
 Erythrose 418.
 Eserin 502.
 Essig 348, 350, 558.
 Essigäther 382.
 Essigbildner 348.
 Essiggut 349.
 Essigsäure 348, 559.
 — Reaktionen 354, 543.
 — verdünnte 559.
 Essigsäure-amid 396.
 — anhydrid 395.

Essigsäure-äthylester 382.
 — chlorid 395.
 — cinnamylester 507.
 — gärung 348.
 Ester 376.
 — basische 381.
 Esterzahl 386, 564.
 Eugenol 456, 457, 507.
 Eukalyptol 506.
 Exalgin 443.
 Experiment 5.
 Extractum Ferri pomati 369, 573.
 — hydrastis fluidum, Alkaloidbestimmung 568.
 — opii, Morphinbestimmung 568.

F.

Fahlerz 107, 117, 203, 209.
 Fahrenheitthermometer 601.
 Fall, freier 617.
 Fallgesetze 619.
 Fällungsanalysen 577.
 Farblacke 234.
 Farin 422.
 Fayence 238.
 Feldspat 134, 136, 232, 238.
 Fenchelöl 507.
 Fenchon 479.
 Fenchon 507.
 Fermente 430, 518.
 Fernschreiber 665.
 Fernsprecher 670.
 Ferri-acetat, basisches 354.
 — Ammoniumsulfat 254, 579.
 — benzoat 464.
 — citrat 376, 573.
 — chlorid 249.
 — cyanid 403.
 — cyankalium 405.
 — cyanwasserstoff, Reaktionen 543.
 — cyanwasserstoffsäure 403.
 — hydroxyd 248.
 — nitrat 254.
 — oxalat 367.
 — oxychlorid 251.
 — oxyd 247.
 — phosphat 255.
 — pyrophosphat 255.
 — sulfat 254.
 — verbindungen 247.
 Ferro-Ammoniumsulfat 254.
 — bromid 252.
 — carbonat 255.
 — — zuckerhaltiges 573.
 — chlorid 249.
 — cyanid 403.
 — cyankalium 403.
 — cyanverbindungen 404.
 — cyanwasserstoff, Reaktionen 543.
 — cyanwasserstoffsäure 403.
 — Ferrioxyd 247.

Ferro-hydroxyd 247.
 — jodid 252.
 — lactat 363.
 — oxyd 247.
 — phosphat 255.
 — sulfat 253, 586, 596.
 — — getrocknetes 572.
 — sulfid 252.
 — verbindungen 247.
 Ferromangan 257.
 Ferrum 239.
 — benzoicum 464.
 — carbonicum 255.
 — — saccharatum 255, 423, 573.
 — chloratum 249.
 — citricum 376.
 — — ammoniatum 376.
 — — oxydatum 573.
 — hydricum 248.
 — hydroxydatum 248.
 — jodatum 252, 597.
 — — saccharatum 252.
 — lacticum 363.
 — oxydatum 247.
 — — fuscum 248.
 — — saccharatum 249, 423, 573.
 — phosphoricum oxydatum 255.
 — — oxydulatum 255.
 — pulveratum 245, 572, 586.
 — pyrophosphoricum 255.
 — reductum 246, 574.
 — sesquichloratum 250.
 — sulfuratum 252.
 — sulfuricum 253, 586, 596.
 — — oxydatum 254.
 — — siccum 253, 572.
 Ferulasäure 511.
 Fette 384.
 — Gewinnung 385.
 — Jodzahl 575.
 Fettreihe 293.
 Fettsäuren 345.
 — höhere 357.
 Feuerstein 134.
 Fibrin 517.
 Fibrine 516.
 Fichtenharz 509.
 Fixiernatron 158.
 Flammenfärbung 523.
 Flammrohrkessel 648.
 Flasche, Leidener 623.
 — Kleistsche 623.
 Flechtenstärke 426.
 Fleischmilchsäure 361.
 Fliegenstein 107.
 Flintglas 180.
 Flores Sulfuris 67.
 — Zinci 192.
 Fluavil 511.
 Fluor 35.
 Fluor-calcium 35.
 — wasserstoff 54.

Fluorwasserstoff, Reaktion 54.
 Fluorescein 471.
 Fluoride 54.
 Flußeisen 240, 243.
 Flußsäure 54.
 Flußspat 35.
 Flußwasser 50.
 Fokaldistanz 644.
 Fokus 644.
 Formaldehyd 336.
 Formaldehydlösung 562.
 Formaldehydum solutum 336, 562.
 Formalin 336.
 Formamid 396.
 Formiate 347.
 Formin 337.
 Formol 336.
 Formonitril 406.
 Fortpflanzung der Elektrizität 632.
 Fowlersche Lösung 113, 575.
 Freier Fall 617.
 Frischstahl 243.
 Fruchttäther 381.
 Fruchtzucker 420.
 Fruktose 420.
 Fuligo 128.
 Fumacchien 124.
 Fumarolen 124.
 Fundamentalabstand des Thermometers 601.
 Fundamentalepunkte des Thermometers 601.
 Furfuralkohol 485.
 Furfuran 482, 485.
 Furfurol 485.
 Furol 485.
 Fuselöl 320, 324.

G.

Galactose 420.
 Galbanum 510.
 Galbaresinotannol 510.
 Galenische Präparate, Alkaloidbestimmung 566.
 Gallusgerbsäure 470.
 Gallussäure 457, 469.
 Galmei 189, 195.
 Galvanisation 629.
 Galvanische Batterie 626.
 — Elektrizität 625.
 Galvanisches Element 626.
 Galvanokaustik 628.
 Galvanoplastik 204, 629.
 Galvanostegie 629.
 Gambogiaharz 511.
 Gärung 430.
 — alkoholische 319.
 — Buttersäure- 431.
 — Essigsäure- 430.
 — Milchsäure- 431.
 — schleimige 431.
 — Valeriansäure- 431.

Gärungs-amylalkohol 324.
 — milchsäure 361.
 Gasdichte 12.
 Gase, Bestimmung des spezifischen Gewichtes 617.
 — permanente 658.
 Gaskohle 128.
 Gay-Lussacs Gesetz 12.
 Gay-Lussacturm 75.
 Gefäßbarometer 605.
 Geigenharz 509.
 Gelatine 518.
 Gelbbbleierz 196.
 Geometrischer Mittelpunkt 643.
 Geranial 341, 505.
 Geraniol 341, 505, 507.
 Gerbsäure 469.
 Gerbstoffe 469, 513.
 Gesetz, Dulong-Petit'sches 640.
 — Ohm'sches 633.
 Gesetze des freien Falls 619.
 Geschwindigkeit 618.
 Gewicht 612.
 — absolutes 609, 612.
 — spezifisches 612.
 — von Gasen 617.
 Gichtgase 242.
 Giftmehl 111.
 Gips 65, 173, 176.
 — gebrannter 176.
 Gipswasser 177.
 Glanze 65.
 Glas 180.
 Glaselektrizität 621.
 Glashahnbüretten 545.
 Glaubersalz 156.
 Gleicharmiger Hebel 609.
 Gleichgewicht, thermisches 639.
 Glimmer 136, 232, 238.
 Globuline 516.
 Glockenmetall 204.
 Glonoin 380.
 Gloverturn 75.
 Glucose 519.
 Glucoside 512.
 Glucovanillin 461.
 Glühlampen, elektrische 628.
 Glühröhrchen 525.
 Glutamin 516.
 Glutin 518.
 Glyceride 383.
 Glycerin 320, 327.
 Glycerinaldehyd 417, 418.
 Glycerinester 383.
 Glycerinketon 418.
 Glycerinphosphorsäure 381.
 Glycerose 418.
 Glycocoll 400, 506.
 Glycogen 426.
 Glycol 325.
 Glycolaldehyd 418.
 Glycole 325.
 Glycolsäure 360.

Glycose 418.
 Glycosen 418.
 Glycoside 418, 512.
 Glycyrrhetin 513.
 Glycyrrhein 512.
 Goapulver 477.
 Gold 229.
 Gold-chlorid 231.
 — chlorwasserstoffsäure 231.
 — chlorür 231.
 — oxydul 231.
 Goldglätte 198.
 Goldmünzen 230.
 Goldsäure 231.
 Goldschwefel 122, 592.
 Gradierwerk 152.
 Grammescher Ring 630.
 Granat 232.
 Granatwurzelrinde 495.
 Granit 134.
 Graphit 127.
 Grauspießglanzerz 117, 121.
 Gravitation 609, 617.
 Grönétine 518.
 Grenzalkohole 318.
 Grenzkohlenwasserstoffe 298, 300.
 — Bildungsweisen 301.
 — cyklische 433.
 Groves Element 627.
 Grubengas 293, 301.
 Grundstoff 7.
 Grünöl 436.
 Guajacolum carbonicum 455.
 Guajaconsäure 510.
 Guajakharz 510.
 — -säure 510.
 Guajakol 455, 510.
 — -carbonat 455.
 Guanidin 414.
 Guanin 414, 415, 416.
 Gummi arabicum 427.
 Gummiarten 426.
 Gummiharze 510.
 Gußeisen 240.
 Gutta 511.
 Guttapercha 511.
 Gutti 511.
 Gutzeit'sche Reaktion 108.
 Guvacin 491.

H.

Hämatit 239, 247.
 Hämatoxylin 514, 557.
 Halbkugeln, Magdeburger 655.
 Halbleiter der Elektrizität 622.
 Halbnormalkalilauge, alkoholische 564.
 Halbschattenapparate 662.
 Halbschwefelkupfer 206.
 Halogene 35.

Halogenbestimmung nach Volhard 582.
 Halogenderivate d. Kohlenwasserstoffe 308.
 — der Benzolreihe 437.
 Halogenfettsäuren 358.
 Halogensäuren 53.
 Halogensauerstoffsäuren 54.
 Halogenwasserstoffsäuren⁵⁴.
 Hamburgerweiß 202.
 Hammeltalg 387.
 Hammerschlag 247.
 Harnsäure 288, 414.
 Harnsäurederivate 415.
 Harnstoff 411.
 — -Chlornatrium 413.
 Harze 509.
 Harzelektrizität 621.
 Harzseifen 509.
 Hausmannit 256, 257.
 Hebel 609.
 Hebelarm 609.
 Heberbarometer 605, 606.
 Hedonal 411.
 Hefe 319.
 Heliotropin 457, 461.
 Helium 85.
 Hemimellithol 437.
 Hemiterpen 479.
 Heparreaktion 527.
 Heparschmelze 527.
 Hepar Sulfuris 144.
 Heptamethylen 433.
 Heptan 298.
 Heptosen 417.
 Heptyl 298.
 Heringslake 399.
 Hertz'sche Elektrizitätswellen 668.
 Heterocyklische Verbindungen 287, 482.
 Heven 511.
 Hexachloräthan 312.
 Hexacontan 298.
 Hexahydrobenzol 433.
 Hexamethylen 433.
 — -tetramin 337.
 Hexan 297.
 Hexanhexol 330.
 Hexosen 417.
 Hexyl 298.
 Hexylsäure 356.
 Hippursäure 400, 464.
 Hirschhornsalz 172.
 Hochofenprozeß 241.
 Höhenmessung 608.
 Höllestein 212.
 Holosteriquebarometer 607.
 Holzcellulose 428.
 Holzdestillation 431.
 Holzzessig 349, 351, 431, 559.
 Holzgas 431.
 Holzgeist 318.
 Holzkohle 128.
 Holzschliff 429.

Holzstoff, Nachweis 441.
 Holzteer 431.
 Holzzucker 418.
 Homatropin 493.
 Homatropinum hydrobromicum 493.
 Homogenes Licht 663.
 Homologe Reihen 300.
 Homologie 300.
 Hornsilber 209, 212.
 Hornstoff 517.
 Horror vacui 605.
 Hüblsche Jodzahl 576.
 Hydracrylsäure 364.
 Hydrargyrum 215.
 — bichloratum 220.
 — bijodatum 222, 596.
 — chloratum 218.
 — cyanatum 402.
 — formamidatum 396.
 — jodatum flavum 222.
 — nitricum oxydatum 224.
 — — oxydulatum 224.
 — oxycyanatum 403.
 — oxydatum flavum 218.
 — — rubrum 217.
 — — via humida paratum 218, 596.
 — oxydulatum 217.
 — praecipitatum album 221.
 — salicylicum 468.
 — sulfuratum 223.
 — sulfuricum 224.
 Hydrastin 501, 502.
 Hydrastinin 502.
 Hydrastininum hydrochloricum 502.
 Hydrastisalkaloide 501.
 Hydrastisfluidextrakt, Alkaloidbestimmung 568.
 Hydrazin 91.
 Hydrazine 445.
 Hydrazinhydrat 91.
 Hydrazobenzol 445.
 Hydrazoverbindungen 445.
 Hydroaromatische Verbindungen 478.
 Hydrobenzole 478.
 Hydrocellulose 428.
 Hydrochinon 453, 454, 512.
 Hydrocotarnin 498.
 Hydrogenium 31.
 — peroxydatum 53, 586.
 Hydroschweflige Säure 81.
 Hydrostatische Wage 614, 616.
 Hydroxylamin 91.
 Hydroxylaminum hydrochloricum 92.
 Hydroxylgruppe 25.
 Hygrometer 86.
 Hygroskop 86.
 Hyoscyamin 493.
 Hypochlorite 59.
 Hyposulfite 81.

Hypsometrie 608.
 Hyrgol 216.

I.

Imidogruppe 397.
 Indifferenzzone 633.
 Indigo 487.
 Indigo-blau 487, 513.
 — braun 487.
 — carmin 487.
 — rot 487.
 — sulfosäure 487.
 — weiß 487, 513.
 Indigofärberei 487.
 Indigogruppe 486.
 Indigoprisma 523.
 Indikan 487, 513.
 Indikatoren zur Maßanalyse 557.
 Indol 486.
 Indoxylschwefelsäure 486.
 Influenzerscheinungen 622.
 Infusorienerde 134.
 Inklination, magnetische 636.
 Inulin 420, 426.
 Invertzucker 420.
 Ionen 626, 629.
 Ionentheorie 278, 626, 629.
 Ipecacuanhaalkaloide 503.
 Ipecacuanhawurzel, Alkaloidbestimmung 567.
 Iridium 274.
 Isatin 486.
 Iso-äpfelsäure 369.
 — borneol 481.
 — butan 297.
 — buttersäure 356.
 — butyl 297.
 — — carbinol 324.
 — — -senföl 409, 584.
 — — thioharnstoff 414.
 — butyraldehyd 323, 340.
 — chinolin 488.
 — cholesterin 387.
 — cyansäure 407.
 — cyanverbindungen 401.
 — cyanwasserstoff 407.
 — eugenol 457, 461.
 — nitrile 407.
 — nitrilreaktion 311.
 — pelletierin 495.
 — pentan 297.
 — propyl 296.
 — — -alkohol 323.
 — — -carbinol 323.
 — — -chlorid 296.
 — purpursäure 415.
 — safrol 457, 461.
 — thiocyansäure 409.
 — thiocyanverbindungen 408.
 — valeraldehyd 324.
 — valeriansäure 356.
 Isolatoren 622.

Isomerie 299.
 — der Benzolderivate 434.
 — physikalische 299.
 Isopren 479, 511.
 Itaconsäureanhydrid 375.

J.

Jaborin 491.
 Jalapenharz 510.
 Japankampher 480.
 Japanwachs 383.
 Jaune brillant 196.
 Jod 29, 41, 571.
 Jod-ammonium 170.
 — blei 200.
 — eosin 472, 557, 567.
 — kalium 142, 591.
 — lösung, $\frac{1}{10}$ normal 570.
 — — weingeistige, zur Jodzahlbestimmung 576.
 — monochlorid 43.
 — natrium 155.
 — säure 64.
 — säureanhydrid 64.
 — silber 212.
 — stärkereaktion 569.
 — stickstoff 92.
 — tinktur 571.
 — trichlorid 43.
 — wasserstoff 63.
 — — Reaktionen 64, 541.
 — — säure 64.
 — zahl 386.
 — — der Fette und fetten Öle 575.

Jodate 64.
 Jodide 64.
 Jodoform 314.
 Jodoformin 338.
 Jodol 483.
 Jodometrie 568.
 Jodum trichloratum 43.

K (siehe auch C).

Kadinen 507, 510.
 Kältemischungen 657.
 Käsestoffe 517.
 Kaffeegerbsäure 471.
 Kaffein 416.
 Kainit 65, 144.
 Kakaobutter 388.
 Kakodyloxyd 355.
 Kakodylreaktion 355.
 Kali causticum 137, 561.
 — stibicum 121.
 Kaliglas 180.
 Kalilauge 138.
 Kaliseife 391, 393.
 Kaliwasser Glas 135, 150, 166.
 Kalium 136.
 Kalium-acetat 352.
 — alaun 236.
 — Aluminium-Alaun 236.

- Kalium-bicarbonat 149, 562.
 — bisulfat 144.
 — bitartrat 371.
 — bromat 141.
 — bromid 141, 581, 590.
 — carbonat 146, 593, 561.
 — — rohes 562.
 — chlorat 139.
 — chlorid 136, 138.
 — chromat 264.
 — — Indikator bei Fällungs-
 analysen 579.
 — citrat 376.
 — cyanid 30, 402.
 — dichromat 264.
 — — lösung, $\frac{1}{10}$ -normal 569.
 — dioxyd 137.
 — ferricyanid 405.
 — ferrocyanid 403.
 — formiat 347.
 — hydroxyd 137, 561, 593.
 — hydrosulfid 143.
 — hypochlorit 139.
 — jodat 143.
 — jodid 142, 591.
 — manganat 259.
 — metarsenit 146.
 — monosulfid 143.
 — Natriumtartrat 372.
 — nitrat 145.
 — nitrit 145.
 — oxalat 367.
 — oxyd 137.
 — perchlorat 60, 140.
 — permanganat 29, 260.
 — — lösung, $\frac{1}{10}$ -normal 585.
 — persulfat 145.
 — Platinchlorid 276.
 — rhodanid 408.
 — silicofluorid 150.
 — silikat 150.
 — sulfat 144.
 — sulfhydrat 143.
 — sulfid 143.
 — tartrat 372.
 — trisulfid 143.
 — zinkat 190.
 Kalium aceticum 352.
 — arsenicosum 146.
 — bicarbonicum 149, 562.
 — bioxalicum 367.
 — bisulfuricum 144.
 — bitartaricum 371.
 — bromatum 141, 581.
 — bromicum 141.
 — carbonicum 146, 561, 593.
 — — crudum 562.
 — — e Tartaro 148.
 — — purum 148.
 — causticum 137, 593.
 — chloratum 138.
 — chloricum 139.
 — chromicum, flavum 264.
 — cyanatum 402.
 — dichromicum 264.
 Kalium ferricyanatum 405.
 — ferrocyanatum 403.
 — hydricum 137.
 — jodatum 142.
 — jodicum 143.
 — nitricum 145.
 — nitrosum 145.
 — permanganicum 260.
 — persulfuricum 145.
 — rhodanatum 408.
 — sulfocyanatum 408.
 — sulfuratum 144.
 — sulfuricum 144.
 — tartaricum 372.
 Kalium, ameisen-saures 347.
 — arsenig-saures 146.
 — brom-saures 141.
 — chlors-saures 139.
 — chrom-saures 264.
 — citronen-saures 376.
 — essig-saures 352.
 — jods-saures 143.
 — kiesel-saures 150.
 — kohlen-saures 146, 561, 593.
 — mangans-saures 259.
 — myron-saures 409.
 — oxal-saures 367.
 — pyrochrom-saures 264.
 — salpeters-saures 145.
 — salpetrig-saures 145.
 — saures kohlen-saures 149.
 — saures schwefel-saures 144.
 — saures wein-saures 371.
 — schwefel-saures 144.
 — trithiokohlen-saures 411.
 — überchlors-saures 140.
 — übermangans-saures 260.
 — überschwefel-saures 145.
 — wein-saures 371, 372.
 — xanthogen-saures 411.
 Kalk, gebrannter 173.
 — gelöschter 174.
 Kalkblau 206.
 Kalklicht, Drummondsches
 47.
 Kalkmilch 174.
 Kalköfen 173.
 Kalksalpeter 177.
 Kalksandsteine 174.
 Kalkspat 173, 179.
 Kalkstein 131, 173, 179.
 Kalkwasser 174, 561.
 Kalmusöl 506.
 Kalomel 218.
 Kalorie 640.
 Kampher 479, 480.
 — künstlicher 481.
 Kampheröl 480.
 Kamphersäure 481, 560.
 Kanadin 501.
 Kandiszucker 422.
 Kaolin 232, 238.
 Karamel 422.
 Karat 230.
 Karbaminsäure 171, 411.
 Karbide 133.
 Karbolsäure 447.
 — rohe 449, 450.
 Karborundum 135.
 Karnallit siehe Carnallit.
 Kartoffelstärke 425.
 Katalysatoren 73.
 Katechugersäure 471.
 Kathode 629.
 Kation 629.
 Kautschin 511.
 Kautschuk 511.
 Kelp 42, 162.
 Keratin 517.
 Kernseife 391.
 Ketoheptamethylen 433.
 Ketohexosen 420.
 Ketone 341.
 Ketongruppe 341.
 Ketosen 417, 420.
 Kienöl 508.
 Kiese 65.
 Kieselgur 134.
 Kieselsäureanhydrid 134.
 Kieselstoff 134.
 Kieserit 65, 183, 186.
 Königergsäure 471.
 Kirschgummi 428.
 Kleberproteine 516.
 Kleesalz 367.
 Kleesäure 366.
 Kleistsche Flasche 623.
 Knallgas 34, 47.
 — -flamme 637.
 — -gebläse 47.
 Knallquecksilber 408.
 Knallsäure 408.
 Knallsilber 212, 408.
 Knistersalz 301.
 Kobalt 266.
 Kobalt-chlorür 266.
 — hydroxydul 266.
 — oxydkalium, salpetrig-
 saures 266.
 — oxydul 266.
 Kobaltglanz 266.
 Kobaltglas 523.
 Kobaltinitrit-Kaliumnitrit
 266.
 Kobalto-chlorid 266.
 — hydroxyd 266.
 — nitrat 266.
 — oxyd 266.
 — sulfid 266.
 Kochsalz 36, 150, 152.
 Kodein 498, 500.
 — -phosphat 500.
 Königsgelb 115.
 Königswasser 29, 98.
 Körnermikrophon 672.
 Kohärer (Koherer) 668.
 Kohäsion 641, 655.
 Kohlendioxyd 131.
 Kohlenhydrate 416.
 Kohlenoxyd 130.

Kohlenoxysulfid 133.
 Kohlensäure 132.
 — flüssige 131.
 — Amidoderivate 411.
 — Derivate 410.
 Kohlensäureanhydrid 131.
 Kohlenstoff 30, 127.
 Kohlenstoffatom, asymmetrisches 364.
 Kohlenstoffdisulfid 133.
 Kohlenstoffgruppe 126.
 Kohlenstoffketten 285.
 Kohlenstoffringe 286.
 Kohlenstofftetrachlorid 294.
 Kohlensuboxyd 395.
 Kohlenwasserstoffe 285.
 — gesättigte 298.
 — ungesättigte 298, 304, 306, 308.
 Kokkelskörner 513.
 Koks 128, Gewinnung 432.
 Kokumbutter 384.
 Kollodium 429.
 Kollodiumwolle 429.
 Kolophonium 509, 565.
 Kondensationsmaschine 650.
 Kondensator 650.
 Konduktor 625.
 Konkavlinen 643.
 Konservsalz 155.
 Konstitutionsformel 299.
 Kontaktverfahren 73.
 Konversionssalpeter 145.
 Konverter 244.
 Konvexlinen 643.
 Korubin 233.
 Korund 232.
 Krapplacke 477.
 Krappwurzel 476.
 Kreatin 414.
 Kreatinin 414.
 Kreide 131, 173, 179.
 Kremserweiß 201.
 Kreosol 456.
 Kreosot 455, 456.
 — carbonat 456.
 Kreosotal 456.
 Kreosotum carbonicum 456.
 Kresole 450.
 Kresol-Seifenlösung 450.
 Krith 33.
 Kritische Temperatur 658.
 Kryolith 35, 151, 232, 235.
 — soda 163.
 Krypton 85.
 Kryptopin 498.
 Kümmelöl 506.
 — römisches 437.
 Kunstseide 429.
 Kupfer 203.
 Kupfer-arsenit 208.
 — bromür 206.
 — carbonate 208.
 — chlorid 206.
 — chlorür 206.

Kupfer-hydroxyd 205.
 — hydroxydul 205.
 — jodür 206.
 — nitrat 208.
 — oxyd 203, 205, 595.
 — oxydul 203, 205.
 — sulfat 206, 207.
 Kupfer, salpetersaures 208.
 — schwefelsaures 206, 207.
 Kupferglanz 203, 206.
 Kupferindig 203.
 Kupferkies 65, 203.
 Kupferlasur 203.
 Kupfermünzen 204.
 Kupfernickel 267.
 Kupfervitriol 206.

L.

Lab 520.
 Labessenz 520.
 Labkraut 520.
 Lachgas 93.
 Lackmus 514, 557.
 Lac sulfuris 68.
 Lactid 362.
 Lactophenin 452.
 Lactyl-p-Phenetidid 452.
 Lävulose 420.
 Lagoni 124.
 Laktose 423.
 Lana philosophica 192.
 Lanolin 387.
 Lanthopin 498.
 Lapis calaminaris 189, 195.
 — Haematitis 239, 247.
 — Lazuli 208, 239.
 — mitigatus 213.
 — smiridis 233.
 Lasurstein 208, 239.
 Latente Wärme 640.
 Laudanin 498.
 Laudanosin 498.
 Laurents Halbschattenapparat 663.
 Laurentsche Platte 662.
 Laurin 384.
 Laurinsäure 357.
 Lavendelöl 507, 566.
 Leberstärke 426.
 Lebertran 387, 566.
 Leblancsoda 162.
 Leclanché-Element 627.
 Legumin 517.
 Lehm 134, 238.
 Leichtmetalle 21.
 Leichtöl 436.
 Leidener Flasche 623.
 Leim 518.
 Leimsbstanzen 517.
 Leimsüß 400.
 Leinöl 388.
 — oxydiertes 389.
 Leinölfirnis 389.
 Leinölsäure 358.

Leiter der Elektrizität 622.
 Leitung der Elektrizität 622.
 — der Wärme 639.
 Lepidolith 166.
 Letternmetall 197.
 Leuchtgasfabrikation 432.
 Leucin 400, 516.
 Leukogen 156.
 Lichenin 426.
 Licht, homogenes 663.
 — polarisiertes 658.
 Ligroin 302.
 Limonen 479, 506, 507.
 Linalool 506, 507.
 Linalylacetat 506, 507.
 Linksweinsäure 370.
 Linoleum 389.
 Linsen 643.
 — achromatische 647.
 Lipase 519.
 Lipochrome 387.
 Liquor Aluminii acetici 352.
 — Ammonii acetici 352.
 — — caustici 90, 168, 561.
 — — Dzondii 91.
 — — rhodanati volumetricus 579.
 — Argenti nitrici volumetricus 579.
 — Cresoli saponatus 450.
 — Ferri chlorati 249.
 — — jodati 252.
 — — oxychlorati 251.
 — — oxydati dialysati 251.
 — — sesquichlorati 249.
 — — subacetici 354.
 — — sulfurici oxydati 254.
 — Jodi volumetricus 570.
 — Kalii acetici 352.
 — — arsenicosi 146, 575.
 — — caustici 138.
 — — — volumetricus 555.
 — Natrii caustici 152.
 — — chlorati volumetricus 579.
 — — hypochlorosi 154.
 — — silicii 166.
 — — thiosulfurici volumetricus 569.
 — Plumbi subacetici 354.
 — Stibii chlorati 119.
 Lithargyrum 198.
 Lithium 166.
 — carbonat 167, 562.
 — phosphat 167.
 Lithium carbonicum 167, 562.
 — phosphoricum 167.
 Lithium, kohlenaures 167.
 — phosphorsaures 167.
 Lithopone 194.
 Löffelkrautspiritus 584.
 Lorbeeröl 388.
 Lösungen, volumetrische 552.
 Lötrohr 525.
 Luft 85.

Luft, flüssige 86.
 Luftdruck 605.
 Luftpumpen 652.
 Luftthermometer 603.
 Lustgas 93.
 Lysol 450.

M.

Magdeburger Halbkugeln 655.
 Magnalium 233.
 Magnesia carbonica 188.
 — gebrannte 184.
 — usta 184.
 Magnesit 131, 183, 188.
 Magnesium 183.
 Magnesium-Ammoniumphosphat 187.
 — bromid 186.
 — Calciumcarbonat 183.
 — carbonat 183, 188.
 — chlorid 185.
 — citrat 376.
 — hydroxyd 185.
 — jodid 186.
 — Kaliumchlorid 183.
 — lactat 362.
 — oxyd 184.
 — subcarbonat 188.
 — sulfat 183, 186, 594.
 — — entwässertes 187.
 Magnesium carbonicum 188.
 — chloratum 185.
 — citricum effervescens 376.
 — hydricum 185.
 — lacticum 362.
 — sulfuricum 186.
 — — siccum 187.
 Magnesium, citronensaures 376.
 — kohlen-saures 188.
 — milch-saures 362.
 — schwefel-saures 186.
 Magnete 633.
 Magneteisenerz 239.
 Magneteisenstein 247, 633.
 Magnetische Deklination 635.
 — Inklination 636.
 — Pole 635.
 Magnetischer Äquator 636.
 — Meridian 635.
 Magnetismus 633.
 — remanenter 635.
 Magnetit 247.
 Magnetoelektrische Maschine 630.
 Magnetpole 633.
 Maische 321.
 Malachit 203, 208.
 Malonsäure 367.
 — anhydrid 395.
 Malonylharnstoff 413.
 Maltase 519.
 Maltose 424.
 Malzessig 348.

Malzzucker 424.
 Mandelöl 388.
 Mandelsäure-p-Phenetidid 452.
 Mangan 256.
 Mangan-carbonat 256, 597.
 — chlorür 258.
 — dioxyd 257.
 — hydroxydul 257.
 — hyperoxyd 257.
 — oxyd 256, 257.
 — oxydhydrat 256.
 — oxydul 257.
 — — kohlen-saures 259.
 — — schwefel-saures 259.
 — oxyduloxyd 256, 257.
 — säure 259.
 — superoxyd 256, 257.
 — tetrachlorid 259.
 Mangan, Sauerstoffverbindungen 257.
 Manganate 259.
 Manganblende 259.
 Manganbronze 257.
 Mangan-fluorid 259.
 — oxyd 257.
 Manganit 256.
 Mangano-bromid 259.
 — carbonat 259.
 — chlorid 258.
 — hydroxyd 257.
 — jodid 259.
 — oxyd 257.
 — sulfat 259.
 — sulfid 259.
 Manganschmelze 527.
 Manganspat 256.
 Manganum 256.
 — carbonicum 259.
 — chloratum 258.
 — hyperoxydatum 257.
 — sulfuricum 259.
 Manna 330.
 Mannit 330.
 Mannitsäure 330.
 Mannose 420.
 Manometer 649.
 Marantastärke 425.
 Marienglas 176.
 Mariottes Gesetz 12.
 Marmor 131, 173, 179.
 Marshscher Apparat 110.
 Maschine, dynamoelektrische 630.
 — magnetoelektrische 630.
 Massicot 198.
 Masticin 510.
 Masticinsäure 510.
 Mastix 510.
 Maßanalyse 544.
 — Indikatoren 557.
 — Urs-substanzen 554.
 Maßkolben 544, 547.
 Materie 1.
 Mauersalpeter 177.

Maximalthermometer 603.
 Meatreserve 155.
 Meconsäure 498.
 Medulla saxonum 232, 238.
 Meerscham 184.
 Meerzwiebeleessig 559.
 Meilerkohle 128.
 Melasse 421.
 — -Entzuckerung 422.
 — -spiritus 422.
 Melis 422.
 Melissylalkohol 325.
 Melitose 424.
 Meniskus 550.
 Mennige 199.
 Menthakampher 482, 508.
 Menthol 482, 508.
 Mercaptane 342.
 Mercaptol 343.
 Mergel 238.
 Meridian, magnetischer 635.
 Merkuri-ammoniumchlorid 221.
 — chlorid 220.
 — cyanid 402.
 — diammoniumchlorid 222.
 — jodid 222, 596.
 — nitrat 224.
 — oxycyanid 403.
 — oxyd 217.
 — sulfat 224.
 — verbindungen 217, 225.
 Merkuro-ammoniumchlorid 220.
 — chlorid 218.
 — jodid 222.
 — nitrat 224.
 — oxyd 217.
 — verbindungen 217, 225.
 Mesitylen 342, 437.
 Mesityloxyd 342.
 Mesoweinsäure 329, 371.
 Messing 190, 204.
 Meßzylinder 544, 548.
 Met 320.
 Meta 435.
 Meta-arsenige Säure 113.
 — arsen-säure 114.
 — antimon-säure 121.
 — borsäure 126.
 — kohlen-säure 132.
 — kieselsäure 135.
 — phosphate 107.
 — phosphorsäure 106.
 — — Reaktionen 542.
 — zinn-säure 271.
 Metaldehyd 339.
 Metaldehyde 336.
 Metalle 20, 135.
 Metalloide 20.
 Metamerie 299.
 Metamorphin 498.
 Metarabinsäure 428.
 Metargon 85.
 Methan 293, 301.

Methanal 336.
 Methanol 318.
 Methansäure 346.
 Methenyl 294.
 Methenylchlorid 294.
 Methin 294.
 Methinchlorid 294.
 Methyl 293.
 Methyl-äsculetin 512.
 — äthan 296.
 — äther 331.
 — äthyläther 331.
 — äthylcarbinol 324.
 — äthylketon 342.
 — aldehyd 336.
 — alizarin 476.
 — alkohol 317, 318.
 — amidoacetobrenzkatechin 455.
 — amin 398.
 — anilin 443.
 — chavicol 506.
 — chlorid 294, 309.
 — chloroform 312.
 — cyanid 407.
 — dioxyanthrachinon 477.
 — glycooll 400.
 — guanidinessigsäure 414.
 — harnstoff 413.
 — heptylketon 342.
 — indol 486.
 — isopropylbenzol 437, 479.
 — isopropylphenol 450.
 — mercaptan 343.
 — methan 295.
 — morphin 500.
 — nonylketon 342.
 — orange 557.
 — pelletierin 495.
 — phenole 450.
 — phenylpyrazolon 483.
 — propylmethylurethan 411.
 — protokatechusäure 469.
 — sulfonal 344.
 — tartronsäure 369.
 — trioxyanthrachinon 477.
 Methylen 294.
 — -chlorid 294, 309.
 — -protokatechusäure 469.
 Methylenum chloratum 309.
 Methylum chloratum 309.
 Miespickel 107.
 Mikrophon 671.
 Mikroskop 643, 645.
 Milch 517.
 Milchsäure 360, 361, 362.
 Milchsäuregärung 361.
 Milchzucker 423.
 Mineralöl 303.
 Minimalthermometer 603.
 Minium 199.
 Mirbanöl 439.
 Mittelpunkt, geometrischer 643.
 — optischer 643.

Mixtura sulfurica acida 378.
 Mofetten 131.
 Mohnöl 389.
 Mohrsches Salz 254.
 Mohrsche Wage 614.
 Molekel 8, 641.
 Molekül 8.
 Molken 423.
 Mono-ameisensäureglycerin-
 ester 347.
 — bromäthan 313.
 — bromkampher 481.
 — chloräthan 295, 312, 377.
 — chloressigsäure 359.
 — chlormethan 293, 309.
 — chlorpropan 296.
 — formin 347, 381, 384.
 — methylmethan 295.
 — oxybernsteinsäure 368.
 — saccharide 417, 418.
 Moosstärke 426.
 Morphin 498, 499.
 — -acetat 499.
 — -hydrochlorid 499.
 — -sulfat 499.
 Morphinbestimmung 568.
 Morphinmethyläther 500.
 Morphinum aceticum 499.
 — hydrochloricum 499.
 — sulfuricum 499.
 Morses Telegraphenapparat 667.
 Mörtel 174.
 Motoren, elektrische 632.
 Monosen 417.
 Murexid 415.
 Murexidreaktion 415.
 Murium 35.
 Muschelkalk 179.
 Musivgold 273.
 Muskatblütenöl 508.
 Mutterpflaster 394.
 Mycoderma aceti 348.
 Mycose 424.
 Myristin 384, 508.
 Myristinsäure 357.
 Myronsäure 409, 513.
 Myrosin 409, 513, 520.
 Myrrha 511.

N.

Nachlauf 321.
 Naphta 302.
 Naphtalin 473.
 Naphten 433.
 Naphtene 302, 479.
 Naphtole 475.
 Narcein 498, 501.
 Narcoseäther 333.
 Narcotin 498, 501.
 Narcotinjodmethyolat 501.
 Nataloin 513.
 Natrium 150.
 Natrium-acetat 351.

Natrium-benzoat 464.
 — bicarbonat 165.
 — bisulfat 157.
 — bisulfit 155.
 — bitartrat 372.
 — bromid 154.
 — carbonat 162, 562.
 — — getrocknetes 562.
 — chlorid 150, 152, 592.
 — — lösung, $\frac{1}{10}$ -normal 579.
 — chromat 264.
 — citrat 376.
 — formiat 347.
 — goldchlorid 231.
 — hydrosulfid 155.
 — hydrosulfit 158.
 — hydroxyd 151.
 — hypochlorit 154.
 — hypophosphit 160.
 — hyposulfit 157.
 — jodid 155.
 — lactat 362.
 — monosulfid 155.
 — nitrat 159.
 — nitrit 159.
 — oxyd 151.
 — persulfat 157.
 — phosphat 159.
 — platinchlorid 276.
 — pyroantimoniat 121.
 — pyroborat 161.
 — pyrophosphat 160.
 — salicylat 467.
 — silikat 166.
 — stannat 271.
 — sulfantimoniat 161.
 — sulfat 156.
 — sulphydrat 155.
 — sulfid 155.
 — sulfit 155.
 — superoxyd 29, 151.
 — tartrat 372.
 — tetraborat 161.
 — thiosulfat 157.
 — — lösung, $\frac{1}{10}$ -normal 569.
 — urat 415.
 Natrium aceticum 351.
 — benzoicum 464, 598.
 — biboracicum 161.
 — bicarbonicum 165.
 — bisulfuricum 157.
 — bisulfurosum 155.
 — boracicum 161.
 — bromatum 154, 581.
 — carbonicum 162, 562.
 — — siccum 164, 562.
 — causticum 151.
 — chloratum 152.
 — hydricum 151.
 — hydrosulfurosum 158.
 — hyperoxydatum 151.
 — hypochlorosum 154.
 — hypophosphorosum 160.
 — jodatum 155.
 — lacticum 362.

- Natrium nitricum 159.
 — nitrosium 159.
 — persulfuricum 157.
 — phosphoricum 159.
 — pyrophosphoricum 160.
 — salicylicum 467.
 — subsulfurosum 157.
 — sulfuricum 156.
 — — sicum 157.
 — sulfurosum 155.
 — thiosulfuricum 157.
 Natrium, ameisensaures 347.
 — benzoensaures 464.
 — chromsaures 264.
 — citronensaures 376.
 — doppeltkohlensaures 165.
 — essigsaures 351.
 — harnsaures 415.
 — hydroschwefligsaures 158.
 — kieselsaures 166.
 — kohlsaures 162.
 — milchsaures 362.
 — phosphorsaures 159.
 — pyrophosphorsaures 160.
 — salicylsaures 467.
 — salpetrigsaures 159.
 — saures schwefelsaures 157.
 — schwefelsaures 156.
 — saures schwefligsaures 155.
 — schwefligsaures 155.
 — überschwefelsaures 157.
 — unterphosphorigsaures 160.
 — unterschwefligsaures 157.
 — weinsaures 372.
 — zinnsaures 271.
 Natronglas 180.
 Natronkalk 301.
 Natronlauge 152.
 Natronsalpeter 159.
 Natronseife 391.
 Natronwasserglas 135, 166.
 Nelkenöl 507.
 Neon 85.
 Neßlers Reagens 90, 223.
 Neurin 400.
 Neuronal 396.
 Neusilber 204, 267.
 Neuwiederblau 206.
 Niccolioxyd 268.
 Niccolo-ammoniumsulfat 268.
 — chlorid 268.
 — hydroxyd 268.
 — nitrat 268.
 — oxyd 268.
 — sulfat 268.
 — sulfid 268.
 Niccolum 267.
 Nichtleiter der Elektrizität 622.
 Nichtmetalle 20.
 Nickel 267.
 Nickel-chlorür 268.
 — hydroxydul 268.
 — oxyd 268.
 Nickeloxydul 268.
 — — nitrat 268.
 — — sulfat 268.
 Nickelglanz 267.
 Nickelmünzen 267.
 Nicolsches Prisma 660.
 Nicotin 491.
 Nihilum album 192.
 Nitrate 96.
 Nitriersäure 438.
 Nitrile 406.
 Nitrite 94.
 Nitro-äthan 397.
 — benzol 439.
 — cellulose 429.
 — glycerin 380.
 — methan 397.
 — phenole 449.
 — toluole 439.
 Nitroderivate der Benzolreihe 438.
 Nitrogenium 83.
 Nitro-Oxygensäure 93.
 Nitroprussidnatrium 405.
 Nitroprussidwasserstoffsäure 405.
 Nitrose 75.
 Nitrosylchlorid 480.
 Nitroverbindungen 397.
 Nix alba 192.
 Nomenklatur 9.
 Nonylaldehyd 508.
 Normal-gewicht 552.
 — kalilauge 555.
 — lauge 556.
 — lösung 552.
 — natronlauge 556.
 — oxalsäure 556.
 — säure 556.
 — salzsäure 555.
 — schwefelsäure 556.
 Nullpunkt des Thermometers 602.
 0.
 Objektiv 646.
 Ocatillawachs 383.
 Öle 384.
 — ätherische 504.
 — Jodzahl der fetten 575.
 Ölsäure 358.
 Ölsäurereihe 357.
 Ölsüß 327.
 Önanthaldehyd 356.
 Önanthol 356.
 Önanthylsäure 356.
 Ohm-Einheit 633.
 Ohmsches Gesetz 633.
 Oktylalkohol 325.
 Okular 646.
 Olefine 304.
 — Bildungsweisen 304.
 Olein 358, 384.
 Oleodistearin 384.
 Oleum Amygdalarum 388.
 — Anisi 506.
 — Aurantii florum 506.
 — Bergamottae 506.
 — Cacao 388.
 — Cajeputi 506.
 — Calami 506.
 — Carvi 506.
 — Caryophyllorum 507.
 — Cinnamomi 507.
 — Citri 507.
 — Foeniculi 507.
 — Jecoris 387, 566.
 — Juniperi 507.
 — Lauri 388.
 — Lavandulae 507, 566.
 — Lini 388.
 — Macidis 508.
 — Menthae piperitae 508.
 — Olivarium 389.
 — Papaveris 389.
 — Pelargonii rosei 508.
 — Ricini 390.
 — Rosae 508.
 — Rosmarini 508.
 — Santali 508.
 — Sinapis 409, 508, 584.
 — Terebinthinae 508.
 — — rectificatum 509.
 — Thymi 509.
 Olibanoresen 510.
 Olibanum 510.
 Olivenöl 389.
 Opianin 498.
 Opiansäure 501.
 Opiumalkaloide 498.
 Opiumextrakt, Morphinbestimmung 568.
 Optische Achse 643.
 — Aktivität 364, 661.
 Optischer Mittelpunkt 643.
 Orangenblütenöl 506.
 Organische Verbindungen 282.
 — — allgemeine Eigenschaften 289.
 — — Einteilung 287.
 Ortho 435.
 Ortho-arsensäure 114.
 — bleisäure 200.
 — borsäure 124.
 — kieselensäure 135.
 — kohlenensäure 132.
 — phosphorsäure 104.
 Ortsisomerie 434.
 Osazone 418.
 Osmium 274.
 Oxalium 367.
 Oxalsäure 366.
 — Reaktionen 543.
 — Salze 367.
 Oxalylharnstoff 413.
 Oxy-äthylsulfonsaures Natrium 335.
 — ameisensäure 360.

Oxy-ammoniak 91.
 — benzaldehyd 461.
 — benzoensäuren 465.
 — benzol 447.
 — benzylalkohol 459.
 — benzylalkohole 447.
 — buttersäurealdehyd 336.
 — dimerkuriammonium-
 jodid 223.
 — essigsäure 360.
 — malonsäure 368.
 — methylen 336.
 — phenylamidopropion-
 säure 516.
 — propionsäuren 360.
 — tricarbaldehydsäure 374.
 — zimtsäure 471.
 Oxydation 27.
 Oxydationsmittel 29.
 Oxydimetrische Bestimmun-
 gen 585.
 Oxygenium 22, 44.
 Oxyensäuren 359.
 — der Benzolreihe 465.
 — einbasische 359.
 — zweibasische 368.
 Ozokerit 127, 302, 304.
 Ozon 47.
 — Reaktionen 48.
 Ozonisorator 47.

P.

Palladium 274.
 Palmenwachs 383.
 Palmitin 384.
 Palmitinsäure 357.
 — -cetylesther 325, 383.
 — -melissylester 325, 383.
 Pankreatin 519.
 Papain 520.
 Papaverin 498.
 Papsinscher Topf 657.
 Para 435.
 Parabansäure 413.
 Paraffin 304.
 Paraffine 306.
 Paraffinöl 303.
 Paraffinreihe 300.
 Paraffinum liquidum 303.
 — solidum 303.
 Paraformaldehyd 336, 337.
 Paraldehyd 338.
 Paraldehyde 336.
 Paraldehydum 338.
 Paramilchsäure 361.
 Pararabin 428.
 Parazuckersäure 513.
 Patina 204.
 Pattinsonieren 209.
 Pelargonsäure 356.
 Pelletierin 495.
 Pental 306.
 Pentamethylen 433.
 Pentan 297.

Pentanol 324.
 Pentanpentol 329.
 Pentathionsäure 82.
 Pentene 306.
 Pentosen 417.
 Penty 297.
 Pepsin 517, 519.
 Pepton 517.
 Peptone 516.
 Perchloräthan 312.
 Perchlorsäure 60.
 Pergamentpapier 428.
 Perhydrol 53.
 Perlweiß 202.
 Permanente Gase 658.
 Permanentweiß 183.
 Permanganate 259.
 Perubalsam 471, 511, 565.
 Petalit 166.
 Petroläther 302.
 Petroleum 127, 302.
 — raffiniertes 303.
 Petroleumäther 302.
 Petroleumbenzin 303.
 Pflanzen-albumin 516.
 — fibrin 517.
 — käsestoff 517.
 — schleim 427, 428.
 — wachs 383.
 Pflaster 390, 393.
 Phellandren 479.
 Phenacetin 452.
 Phenanthren 478.
 Phenetidin 452.
 Phenetol 452.
 Phenetolcarbamid 453.
 Phenocoll 452.
 Phenocollum aceticum 453.
 — hydrochloricum 453.
 — salicylicum 453.
 Phenol 447.
 — synthetisches 448.
 Phenol-äther 451.
 — — zweiwertiger Phenole
 455.
 — äthyläther 452.
 — alkohole 447.
 — methyläther 451.
 — natrium 448.
 — phtalein 471, 557.
 — säuren 465.
 — sulfosäure 449.
 Phenolate 448.
 Phenole 446.
 — dreiwertige 457.
 — zweiwertige 453.
 Phenyl-acrylaldehyd 460.
 — acrylsäure 471.
 — äthylalkohol 459, 508.
 — alanin 440, 516.
 — allylalkohol 459.
 — amidopropionsäure 516.
 — dimethylpyrazolon 483.
 — essigsäure 471.
 — hydrazin 445.

Phenylkohlenstoff Na-
 trium 466.
 Phenylendiamine 444.
 Phenylum salicylicum 468.
 Phiolenbarometer 605, 606.
 Phlegma 321.
 Phloroglucin 457, 458.
 Phoron 342.
 Phosphate 105.
 Phosphite 103.
 Phosphor 98.
 — Nachweis 101.
 Phosphor-oxychlorid 102.
 — pentachlorid 101.
 — pentoxyd 102.
 — tribromid 102.
 — trichlorid 101.
 — trioxyd 102.
 — wasserstoff 101.
 Phosphorige Säure 103.
 — — Reaktion 103.
 Phosphorit 98, 173.
 Phosphorsäure 104, 592.
 — Reaktion 105, 542.
 Phosphorsäureanhydrid 102.
 Phosphorsalz 171.
 Phosphorsalzperle 524.
 Photographie 214.
 Phtalsäureanhydrid 471.
 Phtalsäuren 471.
 Phycit 329.
 Physostigmin 502.
 Physostigminum salicylicum
 503.
 — sulfuricum 503.
 Pikrinsäure 449.
 Pikroton 513.
 Pikrotoxin 513.
 Pikrotoxinin 513.
 Pilocarpinum hydrochloricum
 491.
 Pilokarpin 491.
 — -hydrochlorid 491.
 Pilulae aeternae 117.
 Pimarsäuren 509.
 Pinen 479, 480, 508.
 Pinksalz 272.
 Piperazin 486.
 Piperidin 490.
 Piperin 461, 490.
 Piperinsäure 461, 490.
 Piperonal 461.
 Piperonylsäure 469.
 Pipetten 544.
 Pix alba 509.
 Plantagensalpeter 145.
 Platin 274.
 — -chlorid 275.
 — -chlorür 275.
 — -chlorwasserstoff 275
 Platinerz 274.
 Platinmohr 275.
 Platinschwamm 275.
 Platinum 274.
 Platte, Laurentsche 662.

Plumbago 127.
 Plumbum 196.
 -- acetium 353.
 -- -- crudum 353.
 -- chloratum 200.
 -- hyperoxydatum 200.
 -- jodatum 200.
 -- nitrium 200.
 -- oxydatum 198.
 -- sulfuratum 200.
 -- sulfuricum 200.
 Polarisation der Elektrizität 626.
 -- des Lichtes 658.
 Polarisationsapparate 661.
 Polarisationsebene 659.
 -- Drehung ders. 661.
 Polarisationswinkel 659.
 Polarisor 662.
 Pole, magnetische 633, 635.
 Polyhexosen 417.
 Polykieselsäuren 135.
 Polymerie 299.
 Polypeptide 516.
 Polysaccharide 417, 424.
 Polysalicylid 468.
 Polyschwefelwasserstoffe 71.
 Polythionsäuren 82.
 Porphyrin 498.
 Porzellan 238.
 Porzellanerde 134, 238.
 Potio Riveri 376, 599.
 Pottasche 146, 562.
 Poussière 191.
 Präpariersalz 271.
 Präservesalz 155.
 Präzipitat 221, 222.
 Präzisionsstempel der Wagen 612.
 Prisma, Nicolsches 660.
 Probeflüssigkeiten 544.
 Propan 296, 302.
 Propanol 323.
 Propanolsäuren 360.
 Propantriol 327.
 Propen 305.
 Propenal 340.
 Propenol 325.
 Propensäure 358.
 Propenylanisol 451.
 Propenylguajakol 457.
 Propeptone 516.
 Propionaldehyd 323, 340.
 Propionitril 406.
 Propionsäure 355.
 Propional 413.
 Propyl 296.
 Propyl-alkohol 323.
 -- --, Iso- 323.
 -- amin 399.
 -- carbinol 317, 323.
 -- chlorid 296.
 -- piperidin 491.
 Propylen 298, 305.
 Protokatechualdehyd 461.

Protokatechusäure 469.
 Proto-methylenäther 461.
 -- -monomethyläther 461.
 Protopin 498.
 Pseudo-cumol 437.
 -- morphin 498.
 -- pelletierin 495.
 -- strophantin 513.
 Psychotrin 503.
 Ptyalin 519.
 Puddelstahl 243.
 Purgatin 477.
 Purin 415.
 Purinbasen 415.
 Purpurin 477.
 Pyknometer 613.
 Pyramidon 484.
 Pyrantin 452.
 Pyrazol 483.
 Pyrazolin 483.
 Pyrazolon 483.
 Pyrazolonum phenyldime-
 thylicum 483.
 -- -- salicylicum 484.
 Pyridin 485.
 Pyrit 253.
 Pyroantimonsäure 121.
 Pyroarsensäure 114.
 Pyroborsäure 126.
 Pyrochromsäure 263.
 Pyrogallol 457.
 Pyrogallussäure 457.
 Pyrolusit 256, 277.
 Pyrophosphate 106.
 Pyrophosphorsäure 106.
 -- Reaktionen 542.
 Pyroschwefelsäure 80.
 Pyroxylin 429.
 Pyrrol 482.

Q.

Quartation 229.
 Quarz 134.
 Quassiin 514.
 Quecksilber 215.
 -- colloidal 216.
 Quecksilber-acetamid 396.
 -- chlorid 220.
 -- chlorür 218.
 -- formamid 396.
 -- jodid 222.
 -- jodür 222.
 -- oxyd 217, 218.
 -- -- gefälltes 596.
 -- -- salpetersaures 224.
 -- -- schwefelsaures 224.
 -- oxydul 217.
 -- -- salpetersaures 224.
 -- präzipitat 221.
 -- salicylat 468.
 -- sulfid 223.
 Quecksilberbarometer 605.
 Quecksilberluftpumpe 654.
 Quecksilberregen 655.

Quecksilberthermometer 600.
 Quellwasser 50.

R.

Racemische Verbindungen 366.
 Radikale 294.
 Radioaktivität 276.
 Radiothor 277.
 Radium 276.
 Radix ipecacuanhae, Alka-
 loidbestimmung 567.
 Raffnade 422.
 Raffinose 424.
 Ranzigwerden 385.
 Raseneisenerz 239.
 Rauchtobas 134.
 Raum, schädlicher, der Luft-
 pumpe 654.
 Rauschgelb 115.
 Rauschrot 115.
 Rautenöl 342.
 Reagentien 521.
 Reaktionen 521.
 Reaktionsgleichung 587.
 Realgar 107, 115.
 Réaumurthermometer 601.
 Rechtsweinsäure 369.
 Reduktion 28.
 Reduktionsmittel 30.
 Reelles Bild 645.
 Regenwasser 50.
 Regulator der Dampfma-
 schine 652.
 Regulus antimonii 117.
 Reibungselektrizität 620.
 Reibzeug der Elektrisier-
 maschine 624.
 Reißblei 127.
 Relais 669.
 Remanenter Magnetismus 635.
 Resene 509.
 Resina Draconis 510.
 -- Guajaci 510.
 -- Jalapae 510.
 -- Pini 509.
 Resine 509.
 Resinolsäuren 509.
 Resorcin 453.
 Resorcinphtalein 471.
 Retortenkohle 128.
 Rezipient 652.
 Rhamnit 329.
 Rhamnose 329, 418.
 Rhodan-ammonium 408.
 -- allyl 410.
 -- ester 409.
 -- kalium 408.
 -- verbindungen 408.
 -- wasserstoff, Reaktionen 541.
 -- wasserstoffsäure 408.
 Rhodoretin 510.

Rhodium 274.
 Rhöadin 498.
 Rhusma Turcorum 115, 176.
 Ricinelaidinsäure 358.
 Ricinusöl 390.
 Ricinusölsäure 358.
 Righi-Sender 668.
 Ring, Grammescher 630.
 Rio vinagre 55.
 Röstofen 75.
 Rötöl 247.
 Roheisen 240.
 Rohkresol 450.
 Rohrzucker 421.
 — quantitative Bestimmung durch Polarisation 664.
 Rohrzucker 421.
 Rosenholzöl 508.
 Rosenöl 508.
 Roschesches Metall 226, 638.
 Rosolsäure 557.
 Rotbleierz 196, 239, 261.
 Rotgültigerz 209.
 Rotkupfererz 203.
 Rotsalz 349.
 Rübenzucker 421.
 Ruberythrinssäure 476, 513.
 Rubidium 168.
 — -alaun 168.
 — bromatum 168.
 — -bromid 168.
 — jodatum 168.
 — -jodid 168.
 Rubin 232.
 Rum 320, 422.
 Ruß 128.
 Ruthenium 274.

S.

Saccharate 422.
 Saccharimeter 665.
 Saccharin 465.
 Saccharose 421.
 Saccharum 421.
 — lactis 423.
 Sättigungsanalysen 555.
 Säulenwage 611.
 Säure-anhydride 22, 394.
 — amide 396.
 — äther 376.
 — chloride 395.
 — cyanide 407.
 — nitrile 406.
 Säuren 21.
 — aromatische 461.
 — der Benzolreihe 461.
 — des Arsens 111.
 — des Broms 61.
 — des Chlors 55.
 — des Chroms 263.
 — des Jods 63.
 — des Mangans 259.
 — des Phosphors 102.
 — des Schwefels 73.

Säuren, Nachweis 539.
 — organische 344.
 — — dreibasische 374.
 — — einbasische 345.
 — — zweibasische 366.
 — — der Benzolreihe 472.
 — ungesättigte 357.
 — Reaktionen 541.
 Säurezahl 386, 564.
 Safrol 457, 461.
 Sagostärke 425.
 Sal Alembrothi 221.
 — Ammoniacum 169.
 — gemmae 152.
 — mirabile Glauberi 156.
 Salicin 513.
 Salicylaldehyd 461.
 Salicylalkohol 459, 513.
 Salicylate 467.
 Salicylessigsäure 468.
 Salicylide 468.
 Salicylsäure 465.
 — Reaktionen 543.
 Salicylsäure-methylester 468.
 — phenylester 468.
 Saligenin 459, 513.
 Salipyrin 484.
 Salmiak 168.
 Salmiakgeist 90, 561.
 Salocoll 453.
 Salol 468.
 Salpeter 95, 145.
 Salpeterplantagen 145.
 Salpetersäure 29, 95, 560, 591.
 — rauchende 97.
 — Reaktionen 97, 541.
 Salpetersäure-äthylester 380.
 — anhydrid 95.
 — glycerinester 380.
 Salpetrige Säure 94.
 — — Reaktionen 541.
 Salpetrigsäure-äthylester 378.
 — amylester 379.
 — anhydrid 94.
 Salzbildner 35.
 Salze 23.
 — basische 26.
 — neutrale 24.
 — saure 24.
 Salzärten 153.
 Salzsäure 55, 58, 560, 589.
 — Reaktionen 541.
 Sammellinsen 643.
 Sandarac 510.
 Sandarach 115.
 Sandaracolsäure 510.
 Sandelöl 508.
 Santalal 508.
 Santalol 508.
 Santonin 514.
 Santoninsäure 514.
 Saphir 232.
 Sapo kalinus 393.

Sapo medicatus 392.
 Saponin 513.
 Sarkosin 400.
 Sassolin 124.
 Sauerstoff 44.
 — aktiver 47.
 Schädlicher Raum der Luftpumpe 654.
 Schaltung von Elementen 628.
 Scheelbleierz 196.
 Scheelesches Grün 208.
 Scheidetrichter für Alkaloidbestimmungen 567.
 Scheidewasser 97.
 Scherbenkobalt 107.
 Schere der Handwage 611.
 Schiebersteuerung der Dampfmaschine 649.
 Schießbaumwolle 429.
 Schießpulver, rauchloses 429.
 Schlacke 242.
 Schlackenwolle 242.
 Schlag, elektrischer 624.
 Schlagwetter 301.
 Schleimsäure 330, 420.
 Schlempe 321.
 Schlippesches Salz 123, 161.
 Schmelzen 656.
 Schmelzpunktbestimmung 291.
 Schmiedeeisen 240, 243.
 Schmierseife 391.
 Schmirgel 232.
 Schneewasser 50.
 Schneeweiß 191.
 Schnellessig 348.
 Schnelllot 197.
 Schoenit 144.
 Schriffterz 83.
 Schriftmetall 197.
 Schwarzkupfererz 203.
 Schwefel 65.
 Schwefel-ammonium 170.
 — arsen 115.
 — blei 200.
 — cadmium 196.
 — dioxyd 30, 71, 591.
 — eisen 252.
 — heptoxyd 71.
 — kalium 143.
 — kobalt 266.
 — kohlenstoff 133.
 — kupfer 203, 206.
 — mangan 259.
 — nickel 268.
 — quecksilber 215, 223.
 — Sauerstoffverbindungen 71.
 — sesquioxid 71.
 — silber 209, 212.
 — trioxyd 73.
 — wasserstoff 30, 69.
 — wismut 226.
 — zink 194.
 — zinn 273.

- Schwefeläther 331.
 Schwefelblumen 67.
 Schwefelkies 239, 252.
 Schwefelleber 144.
 Schwefelmilch 68.
 Schwefelquellen 51.
 Schwefelsäure 74.
 — englische 77.
 — Nordhäuser 80.
 — rauchende 80.
 — Reaktionen 542.
 — -anhydrid 73.
 — -diäthylester 378.
 — -dimethylester 378.
 Schweflige Säure 74.
 — — flüssige 72.
 — — Reaktionen 542.
 Schwefligsäureanhydrid 591.
 Sehweineschmalz 386.
 — Jodzahl 577.
 Schweinfurter Grün 208.
 Schweißstein 240.
 Schweizer Reagens 428.
 Schwerkraft 608, 617.
 Schwermetalle 21.
 Schweröl 436.
 Schwerpunkt des Wagebal-
 kens 609.
 Schwerspat 65, 182.
 Schwimmer für Büretten 551.
 Schwimmregel, Ampères 630.
 Scopolaminum hydrobromi-
 cum 493.
 Scopoletin 512.
 Sebum ovile 387.
 Seide, künstliche 429.
 Seife, medizinische 392.
 Seifen 390.
 Seignettesalz 372.
 Sekundärelemente 629.
 Selen 82.
 Selendioxyd 83.
 Selenige Säure 83.
 Selensäure 83.
 Selenwasserstoff 83.
 Senföl 409, 513, 584.
 — künstliches 410.
 Senföle 409.
 Senfpapier 584.
 Senfspiritus 584.
 Serpentin 184.
 Serumalbumin 516.
 Sesquiterpene 479.
 Siarasinotannol 510.
 Sicherheitslampe, Davys 301.
 Sieden 657.
 Siedepunktsbestimmung 290.
 Siederohrkessel 649.
 Silber 209.
 Silber-arseniat 213.
 — arsenit 213.
 — bromid 212.
 — carbonat 214.
 — chlorid 209, 212.
 — chromat 264.
 Silber-eyanid 402.
 — hydrosol 211.
 — hydroxyd 212.
 — jodid 212.
 — nitrat 212, 595.
 — — -lösung, $\frac{1}{10}$ -normal
 579.
 — — salpeterhaltiges 582.
 — — oxyd 211.
 — sulfat 212.
 — sulfid 212.
 Silber, arsenigsäures 213.
 — arsensaures 213.
 — chromsaures 264.
 — kohlesaures 214.
 — lösliches 211.
 — salpetersaures 212.
 — schwefelsaures 212.
 Silberblick 210.
 Silberglanz 209, 212.
 Silberglätte 198.
 Silicium 134.
 — -carbid 135.
 — -dioxyd 134.
 — -fluorid 54, 134.
 Silikate 135.
 Sinigrin 409, 513.
 Sirupus communis 422.
 — Ferri jodati 252.
 — hollandicus 422.
 Skatol 486.
 Skatoxylschwefelsäure 486.
 Skopolamin 493.
 Smaragd 232.
 Soda 162.
 Soffioni 124.
 Sokaloin 513.
 Solutio Fowleri 113, 575.
 — Stanni chlorati 272.
 Solvaysoda 163.
 Sorbinose 420.
 Sorbit 330.
 Spateisenerz 239, 255.
 Spateisenstein 239, 255.
 Speiskobalt 107, 266.
 Spezifische Wärme 640.
 Spezifisches Drehungsver-
 mögen 663, 664.
 — Gewicht 612.
 — — Bestimmung 613.
 — — von Gasen 617.
 Spiegeleisen 240.
 Spiritus 319, 322.
 — Gewinnung 321.
 Spiritus aetheris nitrosi 378.
 — cochleariae 409, 584.
 — dilutus 323.
 — formicarum 348.
 — sinapis 584.
 Sprit 321.
 Stäbchenmikrophon 672.
 Stärke 425.
 — lösliche 570.
 Stärkearten 425.
 Stärkegummi 427.
 Stärkelösung, Indikator für
 die Jodometrie 569, 570.
 Stärkezucker 419.
 Stahl 240, 243.
 Stannate 271.
 Stanni-Ammoniumchlorid
 272.
 — chlorid 272.
 — oxychlorid 272.
 — oxyd 270.
 — sulfid 273.
 Stanniol 269.
 Stanno-chlorid 271.
 — hydroxyd 270.
 — oxychlorid 271.
 — oxyd 270.
 — sulfid 273.
 Stannum 268.
 — chloratum 271.
 — oxydatum 270.
 Status nascendi 14, 28.
 Stearin 384.
 Stearinsäure 357.
 Steingut 238.
 Steinkohle 127, 129.
 Steinkohlenbenzin 435.
 Steinkohlendestillation 431.
 Steinkohlenteer 432.
 Steinmark 232.
 Steinsalz 36, 150, 152.
 Stellungsisomerie 434.
 Stereoisomerie 365.
 Steuerung d. Dampfmaschine
 649.
 Stibium 116.
 — sulfuratum aurantiacum
 122, 592.
 — — nigrum 121.
 Stickoxyd 93.
 Stickoxydul 93.
 Stickstoff 83.
 — -Sauerstoffverbindungen
 92.
 — -Wasserstoffverbindungen
 88.
 Stickstoffgruppe 83.
 Stickstoffpentoxyd 95.
 Stickstofftetroxyd 94.
 Stickstofftrioxyd 94.
 Stickstoffwasserstoffsäure 91.
 Stinkasit 511.
 Stöchiometrie 587.
 Stoff 1.
 Stoffänderungen 2.
 Storax 511.
 Storesinol 512.
 Strahlung der Wärme 639.
 Strom, elektrischer 625.
 Strontianit 181.
 Strontium 181.
 Strontium-bromid 181.
 — carbonat 181.
 — chlorid 181.
 — hydroxyd 181.
 — nitrat 593.

Strontium-oxyd 181.
 — sulfat 181.
 Strontium bromatum 181.
 — carbonicum 181.
 — chloratum 181.
 Strontium, kohlessaures 181.
 — salpetersaures 593.
 — schwefelsaures 181.
 Strophantin 513.
 Strukturformel 299.
 Strychnin 497.
 Strychninnitrat 498.
 Strychninum nitricum 498.
 Strychnosalkaloide 497.
 Styracin 459, 512.
 Styra 459, 511.
 Styrol 512.
 Suberan 433.
 Suberinsäure 433.
 Suberon 433.
 Sublimat 220.
 Sublimatpastillen 221.
 Substanz 1.
 Succinamid 397.
 Succinaminsäure 397.
 Succinimid 288, 397, 482.
 Succinimidquecksilber 397.
 Succinoabietinsäure 510.
 Succinoresinol 510.
 Succinum 510.
 Sulfamidobenzoessäure 465.
 Sulfarseniate 116.
 Sulfarsenige Säure 116.
 Sulfarsenite 116.
 Sulfate 79.
 Sulfhydrate 70.
 Sulfide 70.
 Sulfinsäuren 446.
 Sulfo-arsensäure 115, 116.
 — benzoessäure 465.
 — cyankalium 408.
 — cyanverbindungen 408.
 — karbolsäure 449.
 — kohlessäure 410.
 — säuren 116.
 — zinnssäure 273.
 Sulfonal 343.
 Sulfonalum 343.
 Sulfone 343, 445.
 Sulfonsäuren 343, 445.
 Sulfur 65, 67.
 — depuratum 67.
 — in baculis 67.
 — praecipitatum 68.
 — sublimatum 67.
 Sumpfgas 293, 301.
 Suprarenin 454.
 Sylvestren 479, 508.
 Sylvlin 36, 136, 138.
 Syntonine 516.

T.

Talg 385.
 Talkstein 184.

Talmingold 204.
 Tannin 470.
 Tartarus boraxatus 373.
 — depuratus 371.
 — natronatus 372.
 — stibiatus 373, 575.
 Tartrate 371.
 Tartronsäure 368.
 Tautomerie 299.
 Teein 416.
 Teilpipetten 547.
 Telegraph 665.
 Telegraphenapparat 666.
 Telegraphie ohne Draht 668.
 Telephon 665, 670.
 Tellur 83.
 — -dioxyd 83.
 — -säure 83.
 — -trioxyd 83.
 — -wasserstoff 83.
 Temperatur, kritische 658.
 Terpene 479.
 Terpenhydrochloride 479.
 Terpennitrosochloride 480.
 Terpentinöl 480, 508.
 — künstliches 303.
 Terpin 480.
 Terpinen 479.
 Terpeneol 480, 506.
 Terpinhydrat 480.
 Terpinolen 479.
 Terpinum hydratum 480.
 Terra anglica rubra 80.
 — di Siena 238.
 — sigillata 238.
 Tetra-alkylammoniumver-
 bindungen 399.
 — borsäure 126.
 — bromfluorescein 471.
 — chlorkohlenstoff 294, 311.
 — chlormethan 293, 311.
 — jodäthylen 315.
 — jodfluorescein 472.
 — jodpyrrol 483.
 — methylmethan 297.
 — salicylid 468.
 — thionsäure 82.
 Tetronal 344.
 Tetrosen 417.
 Thebain 498.
 Theobromin 288, 415, 416.
 Theobrominum natrio-salicy-
 licum 416.
 Theocin 416.
 Theophyllin 288, 415, 416.
 Thermisches Gleichgewicht
 639.
 Thermieverfahren 233, 637.
 Thermometer 600.
 — für hohe und tiefe Tem-
 peraturen 603.
 — nach Celsius 601.
 — nach Fahrenheit 601.
 — nach Réaumur 601.
 Thermometergrade 601.

Thermometerreduktionen
 602.
 Thioäther 342.
 Thioalkohole 342.
 Thiocarbamid 414.
 Thiocyansäure 408.
 Thiocyanverbindungen 408.
 Thioharnstoff 409, 414.
 Thiokohlensäuren 410.
 Thiophen 482, 485.
 Thioschwefelsäure 81.
 Thiosinamin 410.
 Thiosulfate 81.
 Thomasschlacke 244.
 Thymian 509.
 Thymianöl 450.
 Thymol 450, 509.
 Tierkohle 128.
 Tiglinsäure 357, 384.
 Tinctura Jodi 571.
 Tinkal 124, 151, 161.
 Tinte, sympathetische 266.
 Titer einer Normallösung 555.
 Tolubalsam 566.
 Toluidine 444.
 Toluol 436.
 Toluylalkohole 459.
 Tolyppyrin 484.
 Tombak 191, 204.
 Ton 134, 232, 238.
 Tonerde 233.
 — essigsäure 352.
 — hydrat 234.
 — schwefelsäure 235.
 Tonwaren 238.
 Torf 127, 129.
 Torricellische Leere 605.
 — Röhre 605.
 Torricellis Versuch 605.
 Totenkopf 248.
 Traubensäure 370.
 Traubenzucker 418.
 — Nachweis 419.
 — quantitative Bestimmung
 durch Polarisation 664.
 Traubenzuckergruppe 418.
 Trehala-Manna 424.
 Trehalose 424.
 Treibherd 198, 209.
 Tri-brommethan 313.
 — bromphenol 449.
 — carballylsäure 374.
 — chlorbutyraldehydhydrat
 340.
 — chloraceton 310.
 — chloräthan 312.
 — chloraldehyd 339.
 — chloraldehydhydrat 339.
 — chloressigsäure 359, 559.
 — chlormethan 293, 309.
 — jodmethan 314.
 — kresol 450.
 — methyläthylen 306.
 — methylamin 399.
 — methylbenzol 342, 437.

Tri-methylcarbinol 324.
 — methylglycoll 400.
 — methylmethan 297.
 — methyloxyäthylammoniumhydroxyd 399.
 — methylvinylammoniumhydroxyd 400.
 — methylxanthin 415, 416.
 — methylen 433.
 — nitrin 380.
 — nitrocellulose 429.
 — nitrophenol 449.
 — oxyanthrachinon 478.
 — oxybenzoesäuren 469.
 — oxymethylen 337.
 — oxypropan 327.
 — saccharide 417, 424.
 — thiokohlensaures Kalium 411.
 — thionsäure 82.
 Trinkwasser 50.
 Trional 344.
 Triosen 417.
 Tropasäure 471.
 Tropicgruppe 492.
 Tunkhölzer 61.
 Turnbolls Blau 405.
 Turpethum minerale 224.
 Typendrucktelegraph 668.
 Tyrosin 516.

U.

Überchlorsäure 60.
 Überjodsäure 64.
 Übermangansäure 259.
 Überschwefelsäure 81.
 Ultramarin 239.
 Umbelliferon 510.
 Ungleicharmiger Hebel 609.
 Unguentum paraffini 304.
 Unschlitt 387.
 Unterchlorige Säure 59.
 — — Reaktionen 541.
 Unterchlorsäureanhydrid 60.
 Unterphosphorige Säure 103.
 Unterphosphorsäure 103.
 Untersalpetrige Säure 93.
 Unterschweifige Säure 81.
 Unterstützungspunkt der Wage 609.
 Uranstrahlen 276.
 Urate 415.
 Urea 411.
 Ureide 413.
 — cyklische 413.
 Urethan 411.
 Urethane 411.
 Urotropin 337.
 Ursubstanzen für die Maßanalyse 554.

V.

Vacuum Torricellianum 605.
 Valenz 17.

Valeraldehyd 340.
 Valeriansäure 356.
 Valeriansäuregärung 356.
 Valerylen 306.
 Vanillin 461.
 Vanillinsäure 461, 469.
 Varch 42, 162.
 Variationen der magnetischen Deklination 636.
 Vaseline 303, 304.
 Venezianerweiß 202.
 Ventilsteuerung 650.
 Veratrin 503.
 Veratrumsäure 469.
 Verbindung, chemische 8.
 Verbindungsgewicht 10.
 Verbreitung der Wärme 639.
 Verdampfen 638, 657.
 Verdampfungswärme 657.
 Verdunsten 657.
 Vergoldung 232.
 — unechte 273.
 Veronal 413.
 Verseifung 390.
 Verseifungszahl 386, 564.
 Versilberung 214.
 Verwandtschaft, chemische 641, 655.
 Verzögerung 618.
 Vinylalkohol 325.
 Virtuelles Bild 645.
 Vis vitalis 282.
 Vitriolbleierz 196.
 Volhards Methode der Halogenbestimmung 582.
 Vollpipetten 547.
 Volt-Einheit 633.
 Volumetrische Lösungen 552.
 Vorprüfung 523.
 Vulkanöl 303.

W.

Wacholderbeeröl 507.
 Wachs 325, 383, 565.
 — Carnauba- 383.
 — chinesisches 325, 383.
 — Japan- 383.
 — Ocatilla- 383.
 — Pflanzen- 383.
 Wärme 637.
 — latente 640.
 — -leiter 639.
 — -leitung 639.
 — -messer 600.
 — -quellen 637.
 — spezifische 14, 640.
 — -strahlung 639.
 — -wirkungen 638.
 Wage 608.
 — hydrostatische 614, 616.
 — Mohrsche 614.
 — Prüfung 611.
 — Westphalsche 614.
 Wagebalken 609.

Walrat 325, 383.
 Wasser 49.
 — destilliertes 52.
 Wasserdampf 50.
 Wasserglas 135, 150, 166.
 Wasserrohrkessel 649.
 Wasserstoff 30, 31.
 — -polysulfide 68.
 — -superoxyd 29, 53, 586.
 Wasserstrahlpumpe 654.
 Watt-Einheit 633.
 Weihrauch 510.
 Wein 320.
 Weinessig 348.
 Weingeist 319, 322.
 Weinsäure 369.
 — inaktive 371.
 — Reaktionen 373, 543.
 — Salze 371.
 Weinsteinssäure 369.
 Weißbleierz 196, 201.
 Weißgerberei 234.
 Weißnickelerz 107.
 Weißpech 509.
 Weißspießglanzerz 117.
 Weizenstärke 426.
 Wertigkeit 16.
 Westphalsche Wage 614.
 Wetter, schlagende 301.
 Wettersäulen 604.
 Wettervoraussage 608.
 Wintergreenöl 318, 465, 468.
 Wirkung der Elektrizität 628.
 Wismut 225, siehe auch Bismutum.
 — colloidales 225.
 Wismut-carbonat 228.
 — chlorid 226.
 — hydroxyd 226.
 — metahydrat 226.
 — nitrat 226.
 — — basisches 227.
 — oxychlorid 226.
 — oxyd 225, 226.
 — oxyjodid 226.
 — salicylat 467.
 — subgallat 469.
 — subnitrat 227.
 — sulfat 226.
 — sulfid 225, 226.
 Wismutglanz 225.
 Wismutocker 225, 226.
 Witherit 182.
 Wollfett 387.
 Woodsches Metall 226, 638.

X.

Xanthin 415, 416.
 Xanthinbasen 415.
 Xanthogensaures Kalium 411.
 Xanthoproteinsäure 515.
 Xenon 85.
 Xylidinc 444.

Xylit 329.
 Xylol 436.
 Xylose 329, 418.

Z.

Zeigertelegraph 665.
 Zementstahl 243.
 Zentesimalwage 612.
 Zerstreuungslinsen 643.
 Zimtaldehyd 460, 507.
 Zimtalkohol 459.
 Zimtöl 460, 507.
 Zimtsäure 471.
 --- -benzylester 471, 511.
 --- -zimtester 512.
 Zincum 189.
 --- aceticum 354.
 --- chloratum 193.
 --- ferrocyanatum 404.
 --- jodatum 194.
 --- lacticum 363.
 --- oxydatum 191, 192.
 --- sulfocarbolicum 450.
 --- sulfuricum 194.
 --- sulfurosum 194.
 --- valerianicum 356.
 Zink 189.
 Zink-acetat 354.

Zink-bromid 194.
 --- carbonat 189, 195.
 --- chlorid 193, 594.
 --- hydrosulfit 194.
 --- hydroxyd 191.
 --- jodid 194.
 --- --- -Stärkelösung 194.
 --- lactat 363.
 --- oxyd 191.
 --- oxydkalium 190.
 --- sulfat 194.
 --- sulfid 189, 194.
 --- sulfit 194.
 Zink, essigsäures 354.
 --- milchsäures 363.
 --- phenolsulfosaures 450.
 --- schwefelsäures 194.
 --- schwefligsaures 194.
 Zinkblende 65, 189, 194.
 Zinkdraht 191.
 Zinkstaub 191.
 Zinkvitriol 194.
 Zinkweiß 191.
 Zinn 268.
 Zinn-bromür 272.
 --- chlorid 272.
 --- chlorür 30, 271.
 --- --- -lösung 272.

Zinn-dioxyd 270.
 --- jodür 272.
 --- oxyd 270.
 --- oxydul 270.
 --- oxydulhydrat 270.
 --- säure 271.
 --- --- -anhydrid 270.
 --- sulfid 273.
 --- sulfur 273.
 --- tetrachlorid 272.
 Zinnasche 270, 597.
 Zinnbutter 272.
 Zinnfolie 269.
 Zinngeschrei 269.
 Zinnober 215, 223.
 Zinnsalz 272.
 Zinnstein 268.
 Zucker 421.
 --- quantitative Bestimmung
 durch Polarisierung 664,
 665.
 Zuckerarten 418.
 Zuckercouleur 422.
 Zuckersäure 330.
 Zündhölzer 61.
 Zunge der Wage 609.
 Zweiarmiger Hebel 609.
 Zymase 519.

Verlag von **FERDINAND ENKE** in Stuttgart.

Analytische Chemie für Apotheker.

Von Geheimrat Prof. Dr. A. Beckurts.

Zweite neubearbeitete Auflage.

Mit einer farbigen Tafel und 96 Textabbildungen. gr. 8°. 1908.
geh. M. 11.60; in Leinw. geb. M. 13.—

Prof. Dr. J. Berendes

Das Apothekenwesen.

Seine Entstehung und geschichtliche Entwicklung bis zum XX. Jahrhundert.
gr. 8°. 1907. geh. M. 12.—; in Leinw. geb. M. 13.20.

Der angehende Apotheker.

Lehrbuch der pharmazeutischen Hilfswissenschaften zum Gebrauch
für den Unterricht der Eleven.

Zwei Bände. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage.

I. Band: **Physik und Chemie.**

Mit 163 Holzschnitten und 1 Spektraltafel.
gr. 8°. 1903. geh. M. 12.—; in Leinw. geb. M. 13.40.

II. Band: **Botanik, Pharmakognosie, spezielle Pharmazie.**

Mit 485 Holzschnitten und 6 botanisch-pharmakognostischen Tafeln.
gr. 8°. 1904. geh. M. 10.60; in Leinw. geb. M. 12.—

Des Pedanios Dioskurides aus Anazorbos Arzneimittellehre

in fünf Büchern.

Uebersetzt und mit Erklärungen versehen von

Prof. Dr. **J. Berendes.**

gr. 8°. 1902. geh. M. 16.—

Reaktionen

der für die Pharmazie wichtigeren Verbindungen.

Eine Anleitung zur Ausführung von chemischen Reaktionen für
Apotheker-Incipienten und Studierende der Pharmazie.

Von Apotheker Dr. **M. Biechele.**

8°. 1908. geh. M. 2.40; in Leinw. geb. M. 3.40.

Die Prüfung der Arzneimittel des deutschen Arzneibuches

nebst Erklärungen der chemischen Prozesse und Berechnungen.

Für den praktischen Gebrauch des pharmazeutischen Laboratoriums.

Von Dr. **E. Wohnlich.**

8°. 1907. geh. M. 10.—; in Leinw. geb. M. 11.—

- Ahrens**, Prof. Dr. F. B., **Organische Chemie für Aerzte**. In zwölf Vorlesungen. 8°. 1894. geh. M. 3.—
- Beckurts**, Geh. Rat Prof. Dr. H. und **Hirsch**, Dr. B., **Handbuch der praktischen Pharmazie** für Apotheker, Drogisten, Aerzte und Medizinal-Beamte bearbeitet. Zwei Bände. Mit 194 Holzschnitten. gr. 8°. 1887—1889. geh. à M. 15.—; in Halbfrz. geb. à M. 17.—
- Bender**, Dr. A. und **Erdmann**, Prof. Dr. H., **Chemische Präparatenkunde**. Zwei Bände. Mit 143 Abbildungen. gr. 8°. 1892—1894. geh. M. 26.—
- I. Band. **Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate** von Dr. A. Bender. Mit 102 Abbildungen. gr. 8°. 1892. geh. M. 12.—
- II. Band. **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate** von Prof. Dr. H. Erdmann. Mit 41 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. 1894. geh. M. 14.—
- Bodländer**, Prof. Dr. G., **Lehrbuch der anorganischen Chemie** für Studierende und zum Selbstunterricht. gr. 8°. 1896. geh. M. 12.—
- Bunzel**, Dr. H., **Die künstlichen Fiebermittel**. Für Chemiker, Apotheker und Aerzte. gr. 8°. 1898. geh. M. 4.—
- Classen**, Geh. Rat Prof. Dr. A., **Handbuch der analytischen Chemie**, Zwei Teile.
- I. Teil: Qualitative Analyse. **Sechste Auflage**. Mit 1 Spektraltafel. 8°. 1906. geh. M. 8.—; in Leinw. geb. M. 9.—
- II. Teil. Quantitative Analyse. **Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage**. Mit 86 Holzschnitten. 8°. 1900. geh. M. 10.80; in Leinw. geb. M. 11.80.
- Cohn**, Dr. P., **Die Verwendung der Chemikalien als Heilmittel**. gr. 8°. 1905. geh. M. 2.40.
- Dammer**, Prof. Dr. U., **Handbuch für Pflanzensammler**. Mit 59 in den Text gedruckten Abbildungen und 13 Tafeln. gr. 8°. 1891. geh. M. 8.—
- Dragendorff**, Prof. Dr. G., **Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten**. Ein Handbuch für Aerzte, Apotheker, Botaniker und Drogisten. gr. 8°. 1898. geh. M. 22.—; in Halbfrz. geb. M. 24.50.
- Frieboes**, Dr. W., **Beiträge zur Kenntnis der Guajakpräparate**. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. R. Kobert und 10 Textabbildungen. gr. 8°. 1903. geh. M. 4.—
- Fröhner**, Geh. Rat Prof. Dr. E., **Lehrbuch der Arzneimittellehre für Tierärzte**. **Achte, umgearbeitete Auflage**. gr. 8°. 1908. geh. M. 12.—; in Leinw. geb. M. 13.60.
- Grauer**, Dr. K., **Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861**. gr. 8°. 1902. geh. M. 3.60.
- Hanausek**, Prof. Dr. T. F., **Lehrbuch der technischen Mikroskopie**. Mit 256 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. 1901. geh. M. 14.40.
- Heim**, Prof. Dr. L., **Lehrbuch der Bakteriologie**. Mit besonderer Berücksichtigung der Untersuchungsmethoden, Diagnostik und Immunitätslehre. **Dritte, vollständig umgearbeitete Auflage**. Mit 233 Abbildungen im Text und 13 mikrophotographischen Tafeln. gr. 8°. 1906. geh. M. 14.60; in Leinw. geb. M. 16.—
- Heim**, Prof. Dr. L., **Lehrbuch der Hygiene**. Mit 43 Abbildungen. gr. 8°. 1903. geh. M. 8.—; in Leinw. geb. M. 9.—

- Hirsch, Dr. B., Die Verschiedenheiten gleichnamiger officineller Arzneimittel.** 8°. 1895. geh. M. 8.—
- Jahrbuch der Organischen Chemie.** Bearbeitet von Prof. Dr. J. Schmidt.
- I. Jahrg.: **Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1907.** gr. 8°. 1908. geh. M. 12.—; in Leinw. geb. M. 13.20.
- II. Jahrg.: **Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1908.** gr. 8°. 1909. geh. M. 13.—; in Leinw. geb. M. 14.20.
- Jahresbericht über die Ergebnisse der Immunitätsforschung.** Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Privatdozent Dr. W. Weichardt.
- III. Band: **Bericht über das Jahr 1907** einschließlich einer zusammenfassenden Übersicht „Über Anaphylaxie“ von C. Levaditi, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur und über „Phagozytose, Opsonintheorie und Verwandtes“ von Dr. W. Rosenthal, Privatdozent an der Universität Göttingen. gr. 8°. 1908. geh. M. 17.—
- Jahresbericht über die Fortschritte der Physiologie.** Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Geh. Rat Prof. Dr. L. Hermann.
- XVI. Band: **Bericht über das Jahr 1907.** gr. 8°. 1909. geh. M. 24.—
- Jürss, Dr. med. Fritz, Beitrag zur Kenntnis der Wirkungen einiger als Volksabortiva benutzten Pflanzen, Tanacetum, Thuja, Myristica.** Mit 3 farbigen Tafeln. Nebst einem Vorwort von Prof. Dr. R. Kobert. gr. 8°. 1904. geh. M. 5.—
- Kauffmann, Prof. Dr. H., Anorganische Chemie.** Volkshochschulvorträge. Mit 4 Abbildungen. 8°. 1907. geh. M. 3.60; in Leinw. geb. M. 4.40.
- Kennel, Prof. Dr. J., Lehrbuch der Zoologie.** Mit 310 Abbildungen im Text, enthaltend gegen 1000 Einzeldarstellungen. gr. 8°. 1893. geh. M. 18.—
- Kobert, Prof. Dr. R., Arzneiverordnungslehre für Studierende und Ärzte. Dritte erweiterte Auflage.** Mit 207 Abbildungen im Text und 25 Tabellen. gr. 8°. 1900. geh. M. 9.—; in Leinw. geb. M. 10.20.
- Kobert, Prof. Dr. R., Über Cyanmethämoglobin und den Nachweis der Blausäure.** Mit 1 Tafel in Farbendruck. gr. 8°. 1891. geh. M. 2.80.
- Kobert, Prof. Dr. R., Über Giftfische und Fischgifte.** Mit 11 Figuren im Text. gr. 8°. 1905. geh. M. 1.—
- Kobert, Prof. Dr. R., Beiträge zur Kenntnis der Giftspinnen.** Mit 14 Figuren im Text. gr. 8°. 1901. geh. M. 6.—
- Kobert, Prof. Dr. R., Lehrbuch der Intoxikationen. Zweite, durchweg neubearbeitete Auflage.** Zwei Bände.
- I. Bd.: Allgemeiner Teil. Mit 69 Abbildungen im Text. gr. 8°. 1902. geh. M. 7.—
- II. Bd.: Spezieller Teil. Mit 142 Abbildungen im Text. gr. 8°. 1906. geh. M. 27.—
- Kobert, Prof. Dr. R., Lehrbuch der Pharmakotherapie. Zweite, durchweg neubearbeitete Auflage.** Mit zahlreichen Tabellen. gr. 8°. 1908. geh. M. 19.40; in Leinw. geb. M. 21.—
- Kobert, Prof. Dr. R., Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen für Naturforscher, Ärzte, Medizinalbeamte.** Mit 6 Figuren und 13 Tabellen. gr. 8°. 1904. geh. M. 3.—

- Kobert, Prof. Dr. R., Kompendium der praktischen Toxikologie. Vierte Auflage.** Mit 38 Tabellen. 8°. 1903. geh. M. 5.—; in Leinw. geb. M. 6.—
- Arbeiten des pharmakologischen Instituts zu Dorpat.** Herausgegeben von Prof. Dr. R. Kobert. I—XIV. gr. 8°. 1888—1896. geh. M. 86.60.
- Kobert, Dr. H. U., Das Wirbeltierblut in mikrokristallographischer Hinsicht.** Mit einem Vorwort von Prof. Dr. R. Kobert. Mit 28 Abbildungen. gr. 8°. 1903. geh. M. 5.—
- Kühling, Prof. Dr. O., Lehrbuch der Massanalyse zum Gebrauch in Unterrichts-Laboratorien und zum Selbststudium. Zweite Auflage.** Mit 23 Textabbildungen. 8°. 1904. geh. M. 3.20; in Leinw. geb. M. 4.—
- Levy's, S., Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. Vierte, neubearbeitete und erweiterte Auflage.** Herausgegeben von Prof. Dr. A. Bistrzycki. Mit 40 in den Text gedruckten Holzschnitten. 8°. 1902. geh. M. 4.20; in Leinw. geb. M. 5.—
- Loew, Prof. Dr. E., Blütenbiologische Floristik des mittleren und nördlichen Europa sowie Grönlands.** Systematische Zusammenstellung des in den letzten 10 Jahren veröffentlichten Beobachtungsmaterials. gr. 8°. 1894. geh. M. 11.—
- Ludwig, Prof. Dr. F., Lehrbuch der Biologie der Pflanzen.** Mit 28 Figuren. gr. 8°. 1895. geh. M. 14.—
- Ludwig, Prof. Dr. F., Lehrbuch der niederen Kryptogamen** mit besonderer Berücksichtigung derjenigen Arten, die für den Menschen von Bedeutung sind oder im Haushalte der Natur eine hervorragende Rolle spielen. Mit 13 Figuren in etwa 130 Einzelbildern. gr. 8°. 1892. geh. M. 14.—
- Nernst, Geh. Rat Prof. Dr. W., Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. Fünfte Auflage.** Mit 49 Textabbildungen. gr. 8°. 1907. geh. M. 18.60; in Leinw. geb. M. 20.—
- Pax, Prof. Dr. F., Allgemeine Morphologie der Pflanzen** mit besonderer Berücksichtigung der Blütenmorphologie. Mit 126 Abbildungen. gr. 8°. 1890. geh. M. 9.—
- Philips, Dr. B., Hilfsbuch für chemische Praktikanten.** Mit 263 in den Text gedruckten Holzschnitten. gr. 8°. 1897. geh. M. 8.—
- Proelss, Dr. H., und Seel, Privatdoz. Dr. E., Die Dienstverhältnisse der deutschen Militär-apotheker.** Ein Unterrichts- und Nachschlagebuch für Einjährig-Freiwillige Militär-apotheker, Apotheker des Beurlaubtenstandes, des Heeres und der Marine. Unter Mitwirkung des k. preuß. Stabsapothekers Dr. Syré, des k. sächs. Korpsstabsapothekers Varges und des kaiserl. Marinestabsapothekers Milch. 8°. 1903. geh. M. 7.—; in Leinw. geb. M. 8.—
- Reess, Prof. Dr. M., Lehrbuch der Botanik.** Mit 471 zum Teil farbigen Figuren in Holzschnitt. gr. 8°. 1896. geh. M. 10.—
- Rüst, Dr. C., Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate.** Mit 16 Textabbildungen. 8°. 1903. geh. M. 2.—; in Leinw. geb. M. 2.60.
- Schedel, Dr. H., Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Chlorbaryums besonders als Herzmittel.** Mit einem Vorwort von Prof. Dr. R. Kobert. Mit 15 Figuren im Text und 1 Farbenscheitel. gr. 8°. 1903. geh. M. 4.—

- Schmidt, Prof. Dr. J., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.** gr. 8°. 1906. geh. M. 18.—; in Leinw. geb. M. 19.60.
- Schmidt, Prof. Dr. J., Über die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide.** gr. 8°. 1900. geh. M. 7.—
- Schmidt, Prof. Dr. J., Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904.** gr. 8°. 1904. geh. M. 5.—
- Schmidt, Prof. Dr. J., Die Alkaloidchemie in den Jahren 1904—1907.** gr. 8°. 1907. geh. M. 7.—
- Schmidt, Prof. Dr. J., Die Chemie des Pyrrols und seiner Derivate.** gr. 8°. 1904. geh. M. 10.—
- Schmidt, Apotheker, Die Aufgaben der Apothekergehilfen-Prüfung.** 8°. 1894. geh. M. 6.—
- Schumann, Prof. Dr. K., Lehrbuch der systematischen Botanik, Phytolaontologie und Phytogeographie.** Mit 193 Figuren und 1 Karte in Farbendruck. gr. 8°. 1894. geh. M. 16.—
- Seel, Privatdoz. Dr. E., Gewinnung und Darstellung der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel.** Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Chemiker, Apotheker, Aerzte und Juristen. gr. 8°. 1902. geh. M. 10.—; in Leinw. geb. M. 11.—
- Solleder, Prof. Dr. H., Systematische Anatomie der Dicotyledonen.** Ein Handbuch für Laboratorien der wissenschaftlichen und angewandten Botanik. Herausgegeben mit Unterstützung der kgl. bayer. Akademie der Wissenschaften. Mit 189 Abbildungen in 741 Einzelbildern. gr. 8°. 1899. geh. M. 36.—. **Ergänzungsband** hierzu gr. 8°. 1908. geh. M. 16.—
- Stavenhagen, Prof. Dr. A., Einführung in das Studium der Bakteriologie und Anleitung zu bakteriologischen Untersuchungen für Nahrungsmittelchemiker.** Mit 83 Abbildungen. 8°. 1895. geh. M. 4.—
- Stavenhagen, Prof. Dr. A., Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie.** Mit 174 Holzschnitten. gr. 8°. 1906. geh. M. 11.60; in Leinw. geb. M. 13.—
- Takayama, Dr. M., Beiträge zur Toxikologie und gerichtlichen Medizin.** Nebst einem Vorwort von Prof. Dr. R. Kobert. Mit 4 Tafeln. gr. 8°. 1905. geh. M. 7.—
- Taschenberg, Prof. Dr. O., Die giftigen Tiere.** Ein Lehrbuch für Zoologen, Mediziner und Pharmazeuten. Mit 69 Abbildungen. 8°. 1909. geh. M. 7.—; in Leinw. geb. M. 8.—
- Thomsen, Julius, Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen.** Zahlenwerte und theoretische Ergebnisse. Autorisierte Übersetzung von Prof. Dr. J. Traube. gr. 8°. 1906. geh. M. 12.—
- Traube, Prof. Dr. J., Grundriß der physikalischen Chemie.** Mit 24 Abbildungen. gr. 8°. 1904. geh. M. 9.—; in Leinw. geb. M. 10.—
- Tschirsch, Prof. Dr. A., Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie, Toxikologie und Hygiene.** Mit besonderer Berücksichtigung der Reverdissage der Konserven und der Kupferung des Weines und der Kartoffeln. gr. 8°. 1893. geh. M. 4.—
- Waldvogel, Prof. Dr. R., Die Acetonkörper.** Mit 1 Abbildung. gr. 8°. 1903. geh. M. 9.—
- Wedekind, Prof. Dr. E., Organische Chemie.** Volkshochschulvorträge. Mit 1 Abbildung. 8°. 1907. geh. M. 3.40; in Leinw. geb. M. 4.20.
- Weichardt, Privatdozent Dr. W., Serologische Studien auf dem Gebiete der experimentellen Therapie.** Mit 98 Kurven. gr. 8°. 1906. geh. M. 2.80.

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

- I. Band. **Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie.** Von **Professor Dr. J. Schmidt.** gr. 8°. 1907. geh. M. 3.—; in Leinw. geb. M. 3.60.
- II. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze.** Von **Direktor H. Nissen.** gr. 8°. 1907. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- III. Band. **Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie.** Von **Professor Dr. W. Herz.** Mit 13 Abbildungen. gr. 8°. 1907. geh. M. 3.40; in Leinw. geb. M. 4.—
- IV./V. Band. **Elektroanalytische Schnellmethoden.** Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Von **Privatdozent Dr.-Ing. A. Fischer.** Mit 41 Abbildungen und 136 Tabellen. gr. 8°. 1908. geh. M. 9.40; in Leinw. geb. M. 10.—
- VI. Band. **Die Untersuchung von Eisengallustinten.** Von **Prof. Dr. F. W. Hinrichsen.** Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen. gr. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—

Die Einzeldarstellungen der Sammlung „Die chemische Analyse“ sollen verlässliche Nachschlagewerke für die betreffenden Themata, die sie behandeln, bilden, und der Herausgeber hofft, daß es ihm gelingen werde, im Verein mit den hervorragenden Fachgenossen, die ihre bewährten Kenntnisse und Erfahrungen in den Dienst der Sammlung zu stellen bereit sind, das erstrebte Ziel zu erreichen.

Handbuch der anorganischen Chemie.

Unter Mitwirkung von **Dr. Benedict, Prof. Dr. von Buchka, Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger, Prof. Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga, Prof. Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel**

herausgegeben von

Dr. Otto Dammer.

Drei Bände. gr. 8°. 1892—1894.

geh. Band I M. 20.—; Band II¹ M. 18.—; Band II² M. 25.—; Band III M. 25.—
In Halbfranz gebunden je M. 2.50 mehr.

IV. Band.

Die Fortschritte der anorganischen Chemie
in den Jahren 1892—1902.

Bearbeitet von **Prof. Dr. Baur, Prof. Dr. R. J. Meyer, Prof. Dr. Muthmann, Dr. Nass, Prof. Dr. Nernst, Prof. Dr. Rothmund, Dr. Stritar, Prof. Dr. Zeisel.**

gr. 8°. 1903. geh. M. 26.—; in Halbfranz geb. M. 28.50.

Ergänzungsband:

Physikalisch-chemische Tabellen der anorganischen Chemie.

Von **Prof. Dr. K. von Buchka.**

gr. 8°. 1895. geh. M. 10.—; in Halbfranz geb. M. 12.—

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Herausgegeben von **Prof. Dr. Felix B. Ahrens** und **Prof. Dr. W. Herz.**

Jährlich erscheint ein Band gr. 8° von 12 Heften. Preis eines Bandes M. 12.—

Der vierzehnte Band ist im Erscheinen.

Einzelne Hefte im Sonderabdruck à M. 1.20.